

Synthese und EPR-Spektroskopie
substituierter Kohlenwasserstoffe vom
Typ des Schlenkschen- und
Tschitschibabinschen Kohlenwasser-
stoffs

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wilfried Niemeier

aus Duingen, Krs. Alfeld

1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Synthese und EPR-Spektroskopie
substituierter Kohlenwasserstoffe vom
Typ des Schlenkschen- und
Tschitschibabinschen Kohlenwasser-
stoffs

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wilfried Niemeier

aus Duingen, Krs. Alfeld



1. Gutachter: Prof.Dr.H.KURRECK

2. Gutachter: Prof.Dr.W.BROSER

Tag der mündlichen Prüfung: 6.3.1975

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von
Herrn Prof.Dr.H.KURRECK im Institut für
Organische Chemie der Freien Universität
Berlin angefertigt.

Herrn Prof.Dr.H.KURRECK danke ich für die
Überlassung des Themas und die in
wertvollen Diskussionen erhaltenen
Anregungen sowie für die mir zur
Verfügung gestellten Mittel.

Herrn Prof.Dr.W.BROSER möchte ich
herzlich danken für die quanten-
mechanischen Modellrechnungen und
deren Diskussion.

Publikationen

Die Ergebnisse der vorliegenden
Dissertationsschrift wurden zum Teil
bereits in Fachzeitschriften publiziert:

K.HINRICHS, H.KURRECK, W.NIEMEIER,
Tetrahedron 30, 315 (1974)

H.KURRECK, W.NIEMEIER, Tetrahedron
Letters 39, 3523 (1974)

W.BROSER, H.KURRECK, W.NIEMEIER, M.PLATO,
Tetrahedron, im Druck

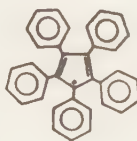
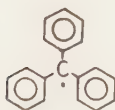
<u>Inhaltsübersicht</u>	Seite
1. Einleitung	7
2. Problemstellung	11
3. Allgemeiner Teil	13
3.1. Einspinsysteme	13
3.1.1. Theorie der EPR	13
3.1.2. Hyperfeinstruktur	16
3.2. Zweispinsysteme	17
3.2.1. Theorie der EPR von Triplettmolekülen	17
3.2.2. Nullfeldaufspaltungsparameter und Molekelstruktur	23
3.2.3. HFS der Zweispinsysteme	24
3.2.4. Definition Biradikale	26
3.2.5. Spektroskopie in Glasmatrix	27
3.2.6. Auswertung von Triplettspektren	29
4. Spezieller Teil	31
4.1. Substanzenschlüssel	31
4.2. Synthesen	34
4.2.1. Ausgangssubstanzen und Carbinole	34
4.2.2. Halogenide	48
4.3. Radikalerzeugung und Stabilität	49
4.4. Diskussion der Meßergebnisse	52
4.4.1. IR-Spektren	52
4.4.2. NMR-Spektren	53
4.4.3. MS-Spektren	54
4.4.4. EPR-Spektren	55
4.4.4.1. Intramolekulare Elektronen-Spin/Spin-Kopplung	55
4.4.4.2. Intermolekulare Elektronen-Spin/Spin-Kopplung	99
4.4.5. Elektronenspektren	107
4.4.5.1. Kationen	107
4.4.5.2. Radikale	111
4.6. Quantenmechanische Modellrechnungen	117
4.6.1. Intramolekulare Triplettzustände	117

	Seite
4.6.2. Intermolekulare Triplettzustände	122
4.7. Experimenteller Teil	123
4.7.1. Aufnahme der Spektren	123
4.7.2. Durchgeführte Synthesen	124
5. Zusammenfassung	135
6. Literaturverzeichnis	138

1. Einleitung

Radikale sind Moleküle, die ein oder mehrere ungepaarte Elektronen enthalten. Jedes dieser Elektronen besetzt nach dem Pauli-Prinzip ein Molekelorbital, und man unterscheidet zwischen Ein-, Zwei- und Mehrspinsystemen. Da sich Radikale im allgemeinen durch eine hohe Reaktivität und kurze Lebensdauer auszeichnen, ist der qualitative Nachweis bei kleinen Radikalkonzentrationen mit den klassischen Verfahren zur Messung der Suszeptibilität, z.B. mit der magnetischen Waage nach GOUY, unsicher. Die Elektronenspinresonanz (EPR) ist daher in den letzten Jahren zu einem wichtigen Hilfsmittel der Strukturuntersuchung organischer Radikale geworden, weil sich mit dieser Methode auch sehr kleine Radikalkonzentrationen bestimmen lassen und eine eindeutige Charakterisierung der Mehrspinsysteme möglich ist.

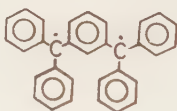
Als erstes paramagnetisches organisches Molekül wurde 1900 von M.GOMBERG¹⁾ das Triphenylmethyl entdeckt und 1947 das ZIEGLERSche Radikal, das Pentaphenylcyclopentadienyl, von B.M.KOZIREW und S.G.SALIKHOV²⁾ mit der EPR untersucht.



Diese Monoradikale besitzen eine ungerade GesamtElektronenzahl und liegen in einem Dublettgrundzustand $^2\Sigma_{1/2}$ mit $S = 1/2$ vor. Durch Wechselwirkung des Elektronenspins mit den magnetischen Momenten der Kerne läßt sich eine Hyperfeinstrukturaufspaltung (HFS) der EPR-Absorption beobachten.

Bei Biradikalen (Definition vgl. 3.2.4.) mit gerader GesamtElektronenzahl sind zusätzliche Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen aufeinander zu berücksichtigen, die skalare Austauschwechselwirkung (Spektroskopie in Lösung) und die

dipolare Kopplung (Spektroskopie in Glasmatrix). Eine parallele Kopplung der beiden Einzelspins der Elektronen $S = 1/2$ führt zu einem Triplettterm $^3\Sigma_1$ mit $S = 1$ und eine antiparallele Kopplung zu einem Singulettterm $^1\Sigma_0$ mit $S = 0$. Da sich die Elektronenspins im allgemeinen zu Null kompensieren, sind organische Moleküle meist diamagnetisch und haben einen Singulettgrundzustand, es sei denn die Molekelgeometrie verhindert eine Spinkompensation wie beim SCHLENKschen Kohlenwasserstoff³⁾ (KW), so daß sich hier ein Triplettgrundzustand ergibt.



Liegt bei einem Singulettgrundzustand der Triplettterm in der Größenordnung von kT über dem Singulettterm, so tritt ebenfalls Paramagnetismus auf, wobei das Besetzungszahlverhältnis der beiden Terme angegeben wird durch die Boltzmann-Statistik:

$$\frac{N_{^3\Sigma_1}}{N_{^1\Sigma_0}} = \frac{3}{1} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

ΔE = Singulett-Triplett-Energiedifferenz

k = Boltzmann-Faktor

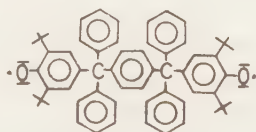
T = abs. Temperatur

Ein Beispiel für einen solchen Typ ist der TSCHITSCHIBABINsche KW, bei dem der Anteil an paramagnetischen Molekülen mit steigender Temperatur zunimmt, wie H.D.BRAUER, H.STIEGER und H.HARTMANN⁴⁾ zeigen konnten.

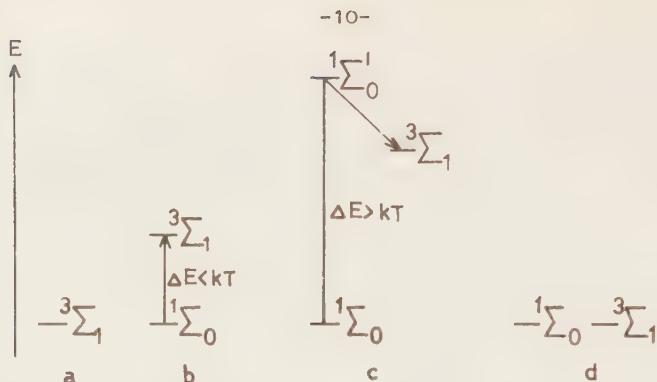


Ist die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettterm sehr viel größer als die thermische Energie $3/2 kT$, dann ist die Verbindung diamagnetisch, denn der Triplettzustand ist praktisch nicht angeregt. Hierbei lassen sich Triplettzustände nur durch Zufuhr energiereicher Strahlung ($h\nu$) anregen. Bei dieser optischen Anregung bleibt zwar die Multiplizität zunächst erhalten, aber der optisch angeregte Zustand kann durch strahlungslose Übergänge zu einem energetisch tieferliegenden Triplettterm führen (intersystem crossing). Solch ein metastabiler Triplettzustand konnte z.B. für das Naphthalin von C.A.HUTCHISON und B.W.MANGUM⁵⁾ nachgewiesen werden. Charakteristisch für diese Anregungstripletts ist das Verschwinden des EPR-Signals nach Erlöschen der erregenden Strahlung.

Wenn in einem Biradikal die beiden Elektronen räumlich so weit getrennt sind, daß keine Überlappung ihrer Ortsfunktionen (skalare Austauschwechselwirkung) mehr eintreten und auch die rein magnetische Dipol-Dipol-Kopplung der Elektronenspins auf Grund des großen Abstandes nicht mehr erfolgen kann, verhält sich dieses Zweispinsystem im Extremfall wie ein verdoppeltes Monoradikal mit zwei getrennten Dublettermen, d.h. tiefster Singulett- und Triplettterm sind entartet. Die Wechselwirkung der beiden Radikalelektronen aufeinander ist kleiner als die Hyperfeinwechselwirkung eines einsamen Elektrons mit dem Kernspin. Ein Beispiel hierfür ist folgendes Zweispinsystem⁶⁾ :



Die Lagen der Energieniveaus bei Zweispinsystemen können daher durch folgende Termschemata wiedergegeben werden:

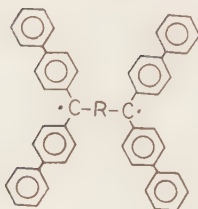


- a) Triplettgrundzustand
- b) Singulettgrundzustand, thermisch erreichbarer Triplettzustand
- c) Singulettgrundzustand, optisch erreichbarer Triplettzustand
- d) Entartung von Singulett- und Triplettzustand

Neben der intramolekularen Kopplung zu Triplettzuständen können auch intermolekulare Triplets auftreten, wie H.KURRECK und W.BROSER⁷⁾ am Beispiel der Tetracyclon-Metallketyle zeigen konnten. Intermolekulare Triplets sind durch eine starke Konzentrationsabhängigkeit gekennzeichnet und treten immer dann auf, wenn die Zentren hoher Spindichte sich bis auf wenige Å nähern können.

2. Problemstellung

Die EPR-Spektroskopie von Mehrspinsystemen in einer Lösungsmittelmatrix mit regelloser Molekelorientierung hat in jüngster Zeit zunehmendes Interesse erlangt. So konnten z.B. in Glasmatrix für die SCHLENKschen KW⁸⁾⁹⁾, für das 2,2',6,6'-Tetrachlorderivat des TSCHITSCHIBABINSchen KW¹⁰⁾, für die entsprechenden Bis-(tetra-phenyl-cyclopentadienyl)-Analoge¹¹⁾ oder eine Reihe von Galvinoxyl-Verbindungen¹²⁾ intramolekulare Tripletzustände nachgewiesen werden. Bei den Bis-(tetra-phenyl-cyclopentadienyl)-Verbindungen konnte gezeigt werden, daß durch Einführung der Fünfringe eine beachtliche Stabilisierung der Radikale mit Tripletzustand resultiert. Beim Triphenylmethyl ruft die Einführung weiterer p-ständiger Phenyle, also Übergang zum Tri-p-biphenylmethyl, eine starke Zunahme des Radikalgehaltes, und somit eine größere Stabilität des Monomeren hinsichtlich der Lage des Gleichgewichtes bei Assoziierungen und anderen unerwünschten Nebenreaktionen hervor¹³⁾. Eine Stabilisierung des Tripletzustandes durch p-Phenylierung konnte auch am Beispiel der SCHLENKschen KW bestätigt werden¹⁴⁾. Sekundärreaktionen, die zu einer Verminderung des Tripletgehaltes führen, wie z.B. Polymerisierung zu Biradikalen oder Wasserstoffabstraktionen, können so weitgehend unterbunden und die Signalintensität der Dublettabsorption verringert werden. In der vorliegenden Arbeit sollen nun weitere phenylsubstituierte KW vom Typ des SCHLENKschen- bzw. TSCHITSCHIBABINSchen KW synthetisiert und mit der EPR auf ihren Tripletgehalt untersucht werden. Der Einfluß der Substitution auf die Nullfeldparameter soll geklärt werden, um Aussagen über den elektronischen Zustand und die Konformation der Molekel machen zu können. Die Substitution soll sich dabei, bei festen Biphenylflügeln, weitgehend auf die Brücke R beschränken.



Im einzelnen sollen durchkonjugierte Zweispinsysteme - für das p-chinoide Formulierungen möglich sind - und Verbindungen mit formal unterbrochener Konjugation - durch m-chinoide Strukturen oder Einführen von CH_2 -Gruppen - untersucht werden. Ferner soll geprüft werden, wie sich eine unsymmetrische Substitution der Brücke und eine mögliche Torsion auf den Paramagnetismus auswirken. Die experimentellen Ergebnisse sollen durch quantenmechanische Modellrechnungen ergänzt und strukturelle sowie magnetische Gruppeneigenschaften diskutiert werden. Von Interesse sind auch intermolekulare Triplettzustände bei den Monoradikalen vom Typ des Triphenylmethylradikals sowie bei den Zweispinsystemen, die bisher bei diesen Verbindungen nicht aufgefunden worden sind.

Als erstes werden im "Allgemeinen Teil" die theoretischen Grundlagen der EPR-Spektroskopie in Glasmatrix erläutert und weiter im "Speziellen Teil" die durchgeführten Synthesen und spektroskopischen Ergebnisse diskutiert.

3. Allgemeiner Teil

3.1. Einspinsysteme

3.1.1. Theorie der EPR

Durch den nicht-klassischen Drehimpuls der Elektronen, den Spin, wird ein magnetisches Moment μ hervorgerufen, dessen Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld H die ZEEMAN-Aufspaltung der ohne H -Feld entarteten Terme ergibt. Nach den Regeln der Quantenmechanik kann für $S = 1/2$ die Projektion des Spins auf eine vorgegebene Richtung nur zwei Werte annehmen, deren Größen durch $m_s = + 1/2$ und $m_s = - 1/2$ gegeben sind. Es entstehen so zwei energetisch unterschiedliche Terme, die einer parallelen und einer antiparallelen Orientierung des Elektronenspins zum H -Feld entsprechen. Für die Energiedifferenz ΔE der Terme ergibt sich:

$$\Delta E = g \mu_B H$$

μ_B = Bohrsches Magneton

$g = 2,002319$ für das freie Elektron ("g-Faktor")

Übergänge zwischen den ZEEMAN-Niveaus können durch elektromagnetische Strahlung induziert werden, deren magnetischer Feldvektor H_1 senkrecht zum äußeren H -Feld ausgerichtet ist. Ist nun die Schwingungsfrequenz von H_1 gleich der Larmorfrequenz ν des präzedierenden Elektrons um die H -Achse, so tritt Resonanz ein. Die grundlegende Gleichung der magnetischen Dipolübergänge in der Elektronenresonanz lautet somit:

$$h \nu = g \mu_B H$$

h = Plancksches Wirkungsquantum

Makroskopisch läßt sich hierbei jedoch nur dann eine Energieabsorption feststellen, wenn sich im energetisch tieferliegenden Zustand mehr Elektronen befinden als im höherliegenden Zustand. Diese Besetzungszahldifferenz des thermischen Gleichgewichtes wird durch die Boltzmann-Statistik bestimmt. Relaxationsprozesse halten dieses Gleichgewicht ständig aufrecht, so daß die Voraussetzung zur Beobachtung der EPR-Absorption gegeben ist, wenn nicht gesättigt wird. Um die Resonanzbedingung zu erfüllen, kann man nun H und damit ν bei konstantem H_1 variieren oder bei festem H -Feld und ν die Schwingungs-

frequenz von H_1 ändern. Aus apparativen Gründen wird allerdings meistens das H-Feld verändert. Der Spinumklappprozeß unter der Wirkung des H_1 -Feldes ist in Abb. 1, der Zusammenhang des EPR-Signals (ohne HFS) eines Dublettradikals mit der ZEEMAN-Aufspaltung in Abb. 2 dargestellt.

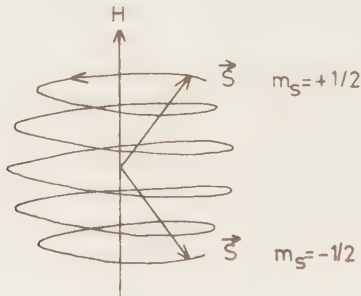


Abb. 1: Übergang des präzedierenden Elektrons von $m_S = + 1/2$ nach $m_S = - 1/2$ unter der Wirkung des H_1 -Feldes senkrecht zu H

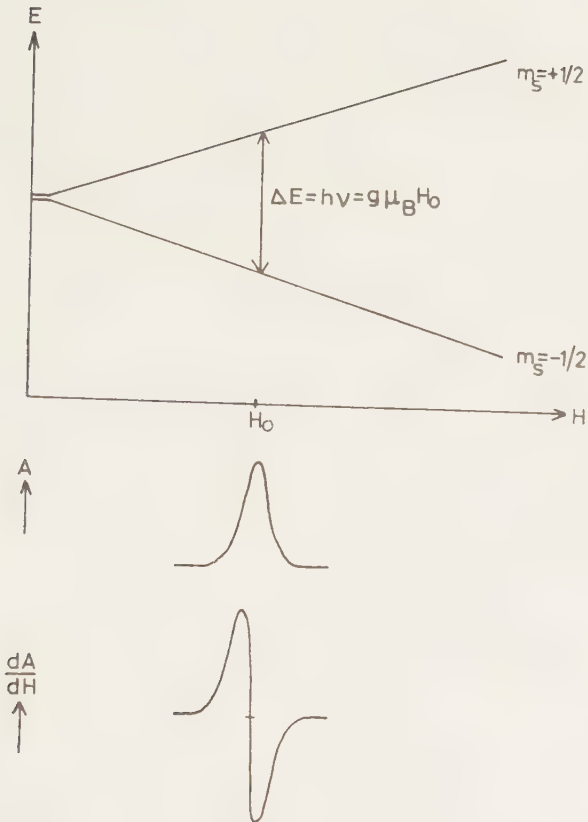


Abb. 2:

Oben: ZEEMAN-Aufspaltung in einem äußeren Magnetfeld H

Mitte: EPR-Signal bei konstanter Klystronfrequenz und wählbarem H -Feld

Unten: EPR-Signal als erste Ableitung der Absorption nach der Feldstärke

3.1.2. Hyperfeinstruktur

Durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Momenten der Kerne kann in Lösung bei Einspin-systemen eine HFS beobachtet werden. Man unterscheidet dabei zwischen einem isotropen und einem anisotropen Anteil. Die isotrope HFS ist der Größe der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin proportional, von der Feldrichtung unabhängig und nur dann von Null verschieden, wenn das Elektron in der unmittelbaren Umgebung des Kerns eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat. Die anisotrope HFS stellt die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung dar, die von der relativen Lage der magnetischen Momente des ungepaarten Elektrons und des Kerns im Magnetfeld abhängt. Die anisotrope HFS wird in hinreichend verdünnten Lösungen durch die Brownsche Molekularbewegung herausgemittelt. Durch Temperaturerniedrigung wird diese Mittelung herabgesetzt, was sich zunächst in einer Linienverbreiterung bemerkbar macht. Erst in Festkörpern und "eingefrorenen Radikalen" kann die anisotrope HFS beobachtet werden.

3.2. Zweispinsysteme

3.2.1. Theorie der EPR von Triplettmolekülen

Die Multiplizität drei des Triplettzustandes sagt aus, daß in einem äußeren Magnetfeld zusätzlich zur parallelen und antiparallelen noch eine weitere, die senkrechte Orientierung des Elektronenspins zum Magnetfeld auftritt. Abb. 3 zeigt die entsprechende ZEEMAN-Aufspaltung für $S = 1$.

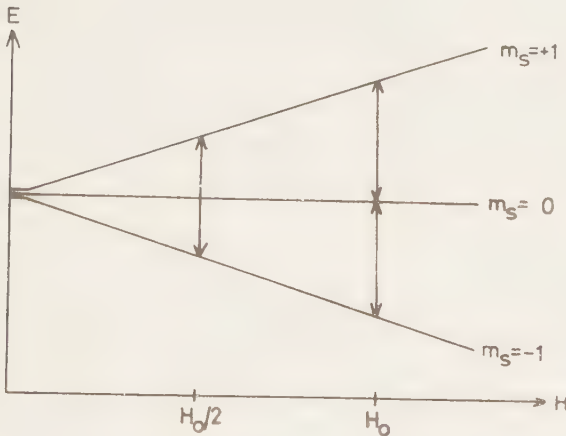


Abb. 3: ZEEMAN-Aufspaltung bei Triplettmolekülen (ohne Nullfeldaufspaltung)

Man erwartet hier zwei Absorptionslinien, eine von den beiden zusammenfallenden Übergängen von $m_S = +1$ nach $m_S = 0$ und $m_S = -1$ nach $m_S = 0$ ($\Delta m = 1$ Übergang) und eine von $m_S = -1$ nach $m_S = +1$ ($\Delta m = 2$ Übergang) beim sogenannten Halbfeld ($H_0/2$).

Auf Grund des geringen Abstandes der beiden Einzelelektronen müssen jedoch noch außer der Wirkung des äußeren H-Feldes die Wirkungen der Eigenmagnetfelder der Elektronen auf das jeweils andere Elektron berücksichtigt werden. Das magnetische Moment μ_e des einen Elektrons erzeugt am Ort des anderen im

Abstand r ein magnetisches Zusatzfeld H_i , dessen Größe vom Winkel θ zwischen dem H-Feld und der Verbindungsachse der Elektronen abhängt nach:

$$H_i = \frac{\mu_e}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Daraus resultiert die Nullfeldaufspaltung, d.h. bereits ohne äußeres Magnetfeld H , beim "Nullfeld", bewirkt diese magnetische Dipolkopplung eine Aufhebung der Entartung der drei Energieniveaus. Abb. 4 gibt die entsprechende ZEEMAN-Aufspaltung in ein X-, Y- und Z-Niveau wieder. Der Abstand der Energieniveaus wird durch die Nullfeldparameter D und E beschrieben, wobei der Energieunterschied zwischen X und Y gleich $2 E$ und der zwischen Z und X/Y gleich D ist.

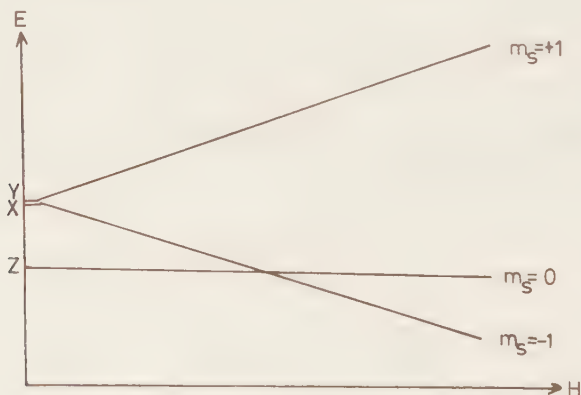
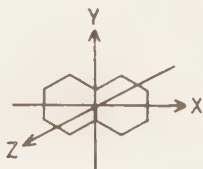


Abb. 4: ZEEMAN-Aufspaltung bei Triplettradikalen mit Nullfeldaufspaltung

Man kann nun jedem der drei ZEEMAN-Terme eine der drei magnetischen Hauptachsen des molekülinternen Zusatzfeldes H_i zuordnen. Diese drei Achsen sind mit dem aus der Molekülsymmetrie gebildeten Achsensystem verknüpft. Da nun jeder dieser Terme durch das H-Feld eine Energieänderung erfährt, erklärt sich die große Abhängigkeit der Termlagen von der Wahl der H-Richtung bezogen auf die Molekelachsen. Wenn nun eine der drei Achsen mit der H-Richtung zusammenfällt, bleibt der entsprechende Term bei Erhöhung des äußeren Magnetfeldes in seiner Lage gleich, während die anderen beiden Terme zu höheren bzw. nied-

rigeren Energien verschoben werden. Es ergeben sich die in Abb. 5 gekennzeichneten Übergänge für jede der drei ausgezeichneten Molekellagen bezüglich des H-Feldes.

Bei "einfachen" Molekülen, wie z.B. dem Naphthalin oder dem Triphenylen (vgl. H.KURRECK¹⁵⁾), ist die Zuordnung der ZEEMAN-Terme zu den magnetischen Hauptachsen aus Symmetriebetrachtungen möglich, denn die drei Achsen des moleküleigenen Magnetfeldes fallen mit den drei aus der Molekelsymmetrie gebildeten Hauptachsen zusammen. Dieses konnten C.A.HUTCHISON und B.W.MANGUM⁵⁾ beim Naphthalin zeigen; es wurden Durol-Einkristalle verwandt, in die zu etwa 2% Naphthalin eingebaut worden und die Orientierung der Naphthalinmoleküle im Kristall bekannt war. Aus der Abhängigkeit der Resonanzfeldstärken von der relativen Orientierung des Einkristalls zum H-Feld konnte das Achsensystem zugeordnet werden.



Bei der Spektroskopie in Glasmatrix ist die im Einkristall gegebene einheitliche Orientierung der Moleküle nicht mehr vorhanden, und die magnetischen Hauptachsen sind nicht ohne weiteres durch Symmetriebetrachtungen zugänglich, speziell bei unsymmetrischen Molekülen, wie z.B. den stark verdrehten SCHLENKschen KW. Die Lage der magnetischen Hauptachsen kann hier nur wieder durch Einkristalluntersuchungen oder auch Magneto-Photoselektion¹⁶⁾ bestimmt werden. Nur bezüglich der Lage der Z-Achse kann eventuell eine Zuordnung erfolgen. Die Z-Achse ist dadurch festgelegt, daß sie senkrecht auf der Ebene des mittleren Benzolringes steht und den Molekülschwerpunkt enthält. Die X/Y-Ebene steht senkrecht zu Z und enthält ebenfalls den Molekülschwerpunkt. Über die spezielle Orientierung bezüglich der Molekelsymmetrie läßt sich jedoch keine

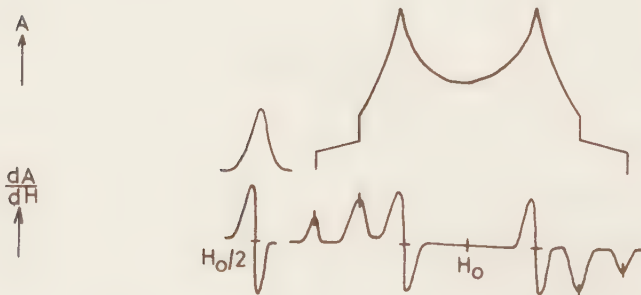
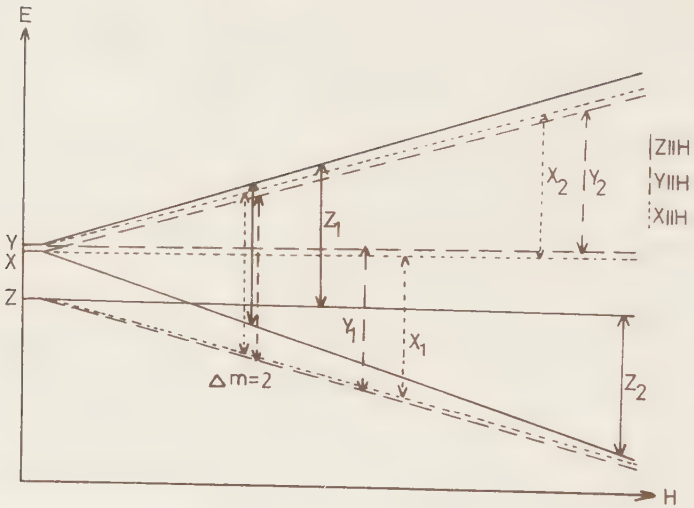


Abb. 5:

Oben: Energie der ZEEMAN-Terme mit Nullfeldaufspaltung als Funktion des Magnetfeldes für die drei ausgezeichneten Molekelstellungen

Mitte: Absorptionssignal in isotroper Matrix

Unten: EPR-Signal als erste Ableitung der Absorption nach der Feldstärke

Aussage machen.

Man erwartet sieben Absorptionslinien, je drei X-, Y- und Z-Satellitenlinien rechts und links vom H_O -Signal (H_O -Signal stammt von Dublettradikalen, die durch Sekundärreaktionen entstanden sind) für den weitgehend anisotropen $\Delta m = 1$ Übergang und drei zusammenfallende Absorptionslinien für den isotropen $\Delta m = 2$ Übergang beim Halbfeld ($H_O/2$), siehe Abb. 5. Aus Symmetriegründen fallen die X- und Y-Linien oft zu einem X/Y-Signal zusammen, d.h. E wird gleich Null. Für die experimentell meßbaren Linienabstände ergibt sich nach E.WASSERMAN, L.C.SNYDER und W.A.YAGER¹⁷⁾:

2 D	H Z	
D + 3 E	H Y	E ≠ 0
D - 3 E	H X	
2 D	H Z	E = 0
D	H X/Y	

Eine exakte quantenmechanische Behandlung liefert für die Resonanzfelder¹⁷⁾:

$$\begin{aligned}
 H_{x_1}^2 &= (g_e/g_x)^2 (H_O - D + E) (H_O + 2E) \\
 H_{x_2}^2 &= (g_e/g_x)^2 (H_O + D - E) (H_O - 2E) \\
 H_{y_1}^2 &= (g_e/g_y)^2 (H_O - D - E) (H_O - 2E) \\
 H_{y_2}^2 &= (g_e/g_y)^2 (H_O + D + E) (H_O + 2E) \\
 H_{z_1}^2 &= (g_e/g_z)^2 [(H_O - D)^2 - E^2] \\
 H_{z_2}^2 &= (g_e/g_z)^2 [(H_O + D)^2 - E^2] \\
 H_{(xy)_1}^2 &= (g_e/g_{xy})^2 H_O (H_O - D) \\
 H_{(xy)_2}^2 &= (g_e/g_{xy})^2 H_O (H_O + D) \\
 H_{z_1} &= (g_e/g_z) (H_O - D) \\
 H_{z_2} &= (g_e/g_z) (H_O + D)
 \end{aligned}$$

E ≠ 0

E = 0

Für das Halbfeld ergibt sich nach J.H.VAN DER WAALS und M.S.DE GROOT¹⁸⁾:

$$H^2_{\Delta m=2} = \frac{1}{4}H_O^2 - \frac{1}{3}D^2 - E^2 \quad (1)$$

Durch die kleine dipolare Kopplung ist jedoch die Intensität dieses verbotenen $\Delta m = 2$ Überganges zu etwa 10^3 schwächer als die der Hochfeldlinien und läßt sich bei kleinen D-Werten oft nicht messen.

3.2.2. Nullfeldaufspaltungsparameter und Molekelstruktur

Durch die Beobachtung einer Nullfeldaufspaltung in die Hochfeldsatelliten und den entsprechenden Halbfeldübergang kann der Triplettzustand einer Molekel sicher nachgewiesen werden. Weitere Kriterien sind das Verschwinden der Z-, X- und Y-Komponenten sowie des Halbfeldes bei Erhöhen der Temperatur in der Glasmatrix (vgl. 3.2.5.). Aus der Größe des Nullfeldparameters D läßt sich der mittlere Abstand der beiden radikalischen Zentren r ermitteln. D ist ein Maß für die dipolare Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen und kann zur Ermittlung der Delokalisation und der Größe des π -Systems dienen. Mathematisch ergibt sich für den Zusammenhang zwischen D und r nach N.HIROTA und S.I.WEISSMAN¹⁹⁾:

$$D = \frac{3}{2} g \mu_B r^{-3}$$

Nach Einsetzen der Naturkonstanten mit $g = 2$ und $\mu_B = 0,9273 \cdot 10^{-20} [\text{Gauß cm}^3]$ wird:

$$r = \sqrt[3]{\frac{2,60052}{D}} \quad (2)$$

$$D [\text{cm}^{-1}], r [\text{\AA}]$$

Danach ist D dem Abstand der Spindichtezentren umgekehrt proportional.

Der Nullfeldparameter E liefert Aufschluß über die Nichtäquivalenz der X- und Y-Achse eines Moleküls, also die Inäquivalenz der Elektronendichteverteilung. E läßt Aussagen über die Molekelsymmetrie zu und wird bei Molekülen mit gleicher X- und Y-Achse oder bei drei- und höherzähliger Symmetrie der Molekel gleich Null.

3.2.3. HFS der Zweispinsysteme

Zweispinsysteme mit schwacher Dipolkopplung zeigen in Lösung meist gut aufgespaltene HFS-Spektren, wobei sich natürlich wieder der anisotrope Anteil herausmittelt. Bei Überlappung der Ortsfunktionen beider Elektronen kann ein Elektronenaustausch stattfinden. Diese Wechselwirkung in Lösung bezeichnet man als skalare Austauschwechselwirkung, und ihre Größe wird durch das Austauschintegral J angegeben. Der Habitus der beobachteten HFS-Spektren wird durch die relative Größe von J und Kernkopplungsparameter a bestimmt. Ist $J \gg a$ hat man das Spektrum eines Triplettradikals, bei $J \ll a$ oder im Extremfall mit $J = 0$ und vernachlässigbarer magnetischer Dipolkopplung tritt das Spektrum eines Biradikals auf, das durch zwei völlig getrennte Molekelhälften charakterisiert ist. Das EPR-Spektrum ist quasi gleich mit dem eines verdoppelten Monoradikals.

Bei Zweispinsystemen mit starker Dipolkopplung ist in Lösung im allgemeinen nur ein breites undifferenziertes EPR-Signal zu erwarten. Die durch die Brownsche Molekularbewegung bedingte zeitliche Fluktuation der anisotropen Eigenschaften mittelt hier nur die anisotrope HFS heraus. Die durch die Nullfeldaufspaltung charakterisierte konzentrationsunabhängige intramolekulare direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Radikalelektronen und die dadurch bedingte starke Anisotropie der Resonanzfeldstärken wird jedoch nicht ganz herausgemittelt und ruft so die ca. 2 D breite Linie hervor. Wegen der großen Linienbreite und der daraus sich ergebenden geringen Intensität der Signale lassen sich diese Triplettmoleküle in Lösung somit meistens nicht nachweisen. Eine eventuell auftretende Strukturierung des Signals stammt von der isotropen HFS. Jedoch ist bei Systemen mit starker Dipolkopplung wegen der unvollständigen Mittelung die HFS meistens nicht aufgelöst.

Neben der HFS-Aufspaltung der Biradikale wird bei der EPR-Spektroskopie von Zweispinsystemen oft eine HFS-Aufspaltung der Dublettverunreinigungen beobachtet, die bei gleichem

H-Feld erscheint. Durch Überlagerung der beiden HFS-Aufspaltungen (die Dublettverunreinigungen treten bei einigen der hier untersuchten Radikaltypen in großen Konzentrationen auf) lassen sich daher die Kernkopplungsparameter der Biradikale nur schwer ermitteln.

3.2.4. Definition Biradikale

Als Biradikale sollen in dieser Arbeit alle jene Zweispinsysteme gekennzeichnet werden, bei denen sich in Lösung eine Absorption feststellen läßt. Bei Zweispinsystemen mit starker Dipolkopplung, wie z.B. dem optisch angeregten Naphthalin, läßt sich in Lösung wegen der großen Linienbreite kein Signal beobachten. Diese Systeme werden daher als "eigentliche Triplettmoleküle" bezeichnet. Dabei muß natürlich deutlich von den Signalen unterschieden werden, die aus Dublettverunreinigungen stammen. Diese Definition der Biradikale schließt alle die Spezies ein, die als Triplettmoleküle mit beobachteter Nullfeldaufspaltung in Glasmatrix und als "echte Biradikale", also quasi verdoppelte Monoradikale ohne Wechselwirkung der radikalischen Zentren, bezeichnet werden; denn in der Literatur läßt sich keine klare Abgrenzung dieser beiden Typen hinsichtlich ihrer Bezeichnung und ihres magnetischen Verhaltens finden. Der Begriff Zweispinsystem steht als Oberbegriff für "eigentliche Triplettmoleküle" und Biradikale mit Tripletgrundzustand bzw. Moleküle mit Singulettgrundzustand, deren Triplettniveau thermisch erreichbar und ohne UV-Strahlung nachweisbar ist und "echte Biradikale" mit Singulett-Triplett-Entartung.

3.2.5. Spektroskopie in Glasmatrix

In einer polykristallinen Matrix oder flüssig-kristallinen Lösung liegt eine zeitlich konstante statistische Verteilung der Radikale vor, und die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen kann durch die Nullfeldaufspaltung beobachtet werden. In Lösung ist die Lage der X-, Y- und Z-Molekelachsen für die Dauer der Absorption nicht konstant, und es ergeben sich die bereits erwähnten Linienverbreiterungen. Das EPR-Signal setzt sich aus der Summe der Absorptionen der einzelnen Teilchen zusammen, wobei die Absorptionskurve in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke markante Intensitätssprünge aufweist (Spektroskopie an den Abrißkanten), die von der Nullfeldaufspaltung stammen. Für die Triplettabsorption kommt nur der Teil an paramagnetischen Teilchen mit einer bestimmten Orientierung zum H-Feld in Frage; das sind alle jene Moleküle, deren magnetische Hauptachsen parallel zum äußeren H-Feld ausgerichtet sind (vgl. 3.2.1.). Die sechs Absorptionslinien entsprechen somit paarweise gerade den Einkristallresonanzfeldstärken in den drei Richtungen X, Y und Z. Im Gegensatz zu dem in isotroper Lösung gibt daher ein Spektrum in Glasmatrix immer eine Antwort darauf, wieviel ungepaarte Elektronen ein Radikal enthält oder ob ein Triplettzustand bzw. ein "verdoppeltes Monoradikal" vorliegt. Als Ergänzung hierzu können noch HFS-Untersuchungen in Lösung herangezogen werden. In Glasmatrix ist die HFS-Aufspaltung im allgemeinen nicht zu beobachten - speziell bei Systemen mit starker Dipolkopplung - und macht sich nur durch eine Linienverbreiterung bemerkbar.

Als besonders geeignete Lösungsmittel für diese Untersuchungen haben sich nematische Flüssigkeiten, z.B. p-Azoxybenzolderivate oder Gläser wie Methyltetrahydrofuran (MTHF) und Toluol erwiesen. Bei Toluol eignet sich besonders der glasartige Zustand, der kurz vor Erreichen des Schmelzpunktes des Lösungsmittels bei ca. 160° K erreicht wird. Bei Erhöhung der Temperatur verschwindet die Triplettabsorption relativ schnell, was als weiterer Beweis für den Triplettzustand gelten kann. Die

Radikale können auch in ein festes Wirtsgitter, z.B. Durol (vgl. Naphthalin 3.2.1.), eingebaut werden. Einkristalluntersuchungen eignen sich relativ selten, einmal aus präparativen Gründen und zum anderen, weil bei diesen hohen Konzentrationen Linienverbreiterungen auftreten können. Die Proben müssen also stets diamagnetisch verdünnt sein. Ebenso können wegen der genannten Gründe die Triplettabsorptionen in polykristallinen Proben der reinen festen Radikale nicht immer beobachtet werden. Dies ist nur wieder möglich, wenn die Substanz diamagnetisch verdünnt ist, wie z.B. beim TSCHITSCHIBABINSchen KW mit Singulettgrundzustand, bei dem die Probe durch die Moleküle im Singulettgrundzustand verdünnt ist. Man spektroskopiert hier quasi in "fester Lösung", vgl. H.D.BRAUER, H.STIEGER und H.HARTMANN⁴⁾.

3.2.6. Auswertung von Triplettsspektren

Die Auswertung der EPR-Spektren erfolgte nach H.KURRECK¹⁵⁾.
Danach gilt für D aus Z bei $D < H_O$ (vgl. 3.2.1.):

$$\frac{H_{z_1}}{H_{z_2}} = \frac{H_O - D_z}{H_O + D_z}$$

$$D_z = \frac{H_O (H_{z_2} - H_{z_1})}{H_{z_1} + H_{z_2}}$$

Für D aus X/Y ergibt sich¹⁵⁾:

$$\frac{H_{(xy)_1}^2}{H_{(xy)_2}^2} = \frac{H_O - D_{xy}}{H_O + D_{xy}}$$

$$D_{xy} = \frac{H_O (H_{(xy)_2}^2 - H_{(xy)_1}^2)}{H_{(xy)_1}^2 + H_{(xy)_2}^2}$$

Bei D in der Größenordnung von ~ 100 Gauß kann auch direkt der Abstand der Z- bzw. X/Y-Satelliten zur Berechnung herangezogen werden.

$$2D = H_{z_2} - H_{z_1}$$

$$D = H_{(xy)_2} - H_{(xy)_1}$$

Die Bestimmung von D aus X/Y ist wegen des kleineren Linienabstandes mit einem größeren Fehler behaftet als D aus Z. Bei aufgespaltenem X/Y-Signal errechnet sich E aus X bzw. Y zu:

$$D - 3E = H_{x_2} - H_{x_1}$$

$$D + 3E = H_{y_2} - H_{y_1}$$

Für das Halbfeld folgt aus Gleichung (1) unter Vernachlässigung von E:

$$H_{\Delta m=2}^2 = \frac{1}{4} H_O^2 - \frac{1}{3} D^2$$

Der Zusammenhang zwischen D und r ergibt sich aus Gleichung (2).

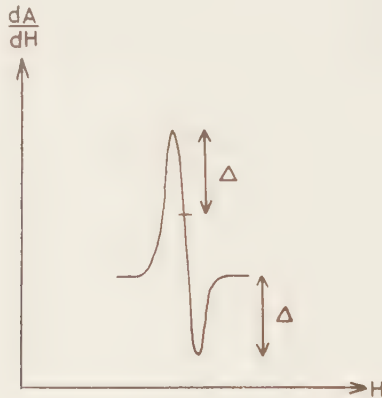
Die Umrechnung der Einheiten erfolgte nach:

$$H \text{ [MHz]} \cdot 234,8741 = H \text{ [Gau\ss]}$$

$$D \text{ [Gau\ss]} \cdot 0,9348 \cdot 10^{-4} = D \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

$$D \text{ [Gau\ss]} \cdot 2,803 = D \text{ [MHz]}$$

Die experimentell aus den Triplettsspektren zu ermittelnden Resonanzfeldstärken sind in Abb. 5 unten markiert. Bei nicht aufgespaltenem X/Y-Signal ist nach E.WASSERMAN, L.C.SNYDER und W.A.YAGER¹⁷⁾ folgende Korrektur anzubringen:



4. Spezieller Teil

4.1. Substanzenschlüssel

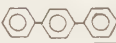
Substanz			
1	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	+	
2			+

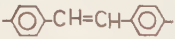
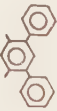
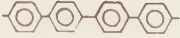
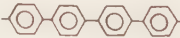
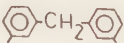
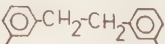
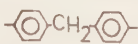
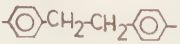
X=OH : Carbinole a

X=Br : Bromide b

X=Cl : Chloride c

X=Elektron: Radikale d

$\begin{array}{c} \text{X} \quad \quad \quad \text{X} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}^{2-4}-\text{C}-\text{R}^1-\text{C}-\text{R}^{2-4} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}^{2-4} \quad \quad \text{R}^{2-4} \end{array}$					
Substanz	R^1	R^2 	R^3 	R^4 	Lit. ^{*)}
3		+			20, 21
4		+			3, 22
5			+		14
6				+	
7		+			23-25
8			+		25, 26
9			+		
10		+			20, 21 27, 28
11			+		
12			+		14
13		+			20
14			+		14
15			+		
16		+			25, 29

Substanz	R ¹	R ²	R ³	Lit. +)
17			+	20, 25
18		+		30
19		+		31
20			+	
21			+	
22		+		32
23			+	
24		+		33, 34
25			+	34
26			+	
27		+		34
28			+	
29			+	
30			+	
31			+	
32			+	25
33			+	25

Substanz	R ¹	R ²	R ³	Lit. +)
34				+
35				+

+) Die Literaturangaben beziehen sich auf die Darstellung der Substanzen a-d; vgl. dazu "Experimenteller Teil"; zur Darstellung der Radikale d vgl. auch Tab. 2

4.2. Synthesen

4.2.1. Ausgangssubstanzen und Carbinole

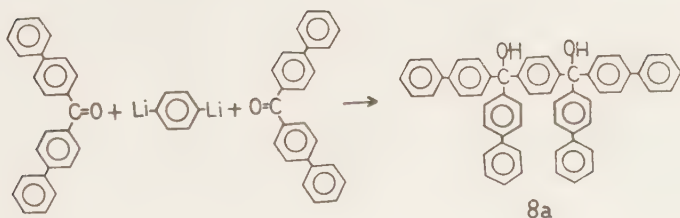
In den Carbinolen a ist das Stammsystem der Radikale vorgebildet. Es hat sich bisher jedoch noch kein präparativer Weg gefunden, die Radikale aus den Carbinolen selbst zu erzeugen. Man muß daher stets erst die Halogenide herstellen, aus denen sich das Halogen leicht mit Metallen abspalten läßt. Die Carbinole lassen sich leicht durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie reinigen und sind auch thermisch relativ stabil. Die Hauptaufgabe bestand nun in der analysenreinen Isolierung der Carbinole, da die Halogenide wegen ihrer Empfindlichkeit (vgl. 4.2.2.) nur recht schwierig zu reinigen sind.

Die Darstellung des Triphenylmethylcarbinols 1a und des Tri-p-biphenylmethylcarbinols 2a ist bekannt.

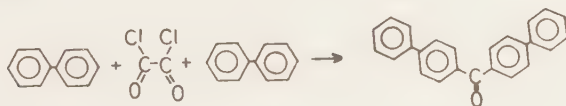
Die Synthese der Biscarbinole erfolgte mit allgemein anwendbaren und meist eindeutig verlaufenden metallorganischen Synthesen. In älteren Vorschriften zur Darstellung dieser Carbinole sind stets die magnesiumorganischen Verbindungen benutzt worden. (Die Chemie der lithiumorganischen Verbindungen ist erst gründlich in den letzten 20 Jahren studiert worden). Hier wurden jedoch ausschließlich die entsprechenden Lithiumverbindungen verwandt, die sich durch eine größere Reaktivität und drastische Verkürzung der Reaktionszeit auszeichnen. Es werden bedeutend bessere Ausbeuten erzielt, was am Beispiel der Carbinole 4a und 5a gezeigt werden konnte, vgl. 1.c.¹⁴⁾. Ferner sind manche Synthesen so überhaupt erst möglich geworden. G.WITTIG³⁵⁾ zeigt, daß die Darstellung des 1,2-disubstituierten Carbinols 3a mit Phenyllithium, aber nicht mit Phenylmagnesiumbromid erfolgen kann.

A) Als besonders günstig hat sich dabei die Umsetzung der doppelt metallierten Brückenkomponente mit Benzophenon bzw. 4,4'-Diphenylbenzophenon in Äther oder Benzol erwiesen (Weg A). Auf diesem Wege sind die Carbinole 8a-10a, 15a, 20a, 21a, 23a,

25a, 31a, 33a und 34a dargestellt worden, vgl. Substanzenschlüssel.



Das 4,4'-Diphenylbenzophenon ist nach W.E.BACHMANN³⁶⁾ durch Friedel-Crafts-Acylierung von Oxalylchlorid und Biphenyl zugänglich.



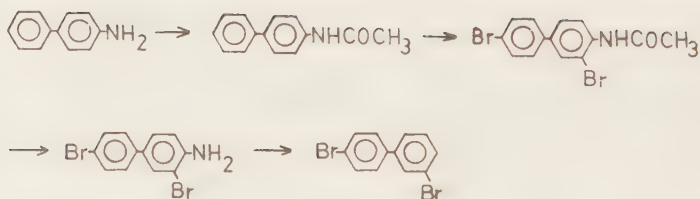
Die Metallierung der Dibromverbindung erfolgte stets mit überschüssigem Butyllithium, um eine möglichst optimale Ausbeute der Dilithiumverbindung zu erzielen.



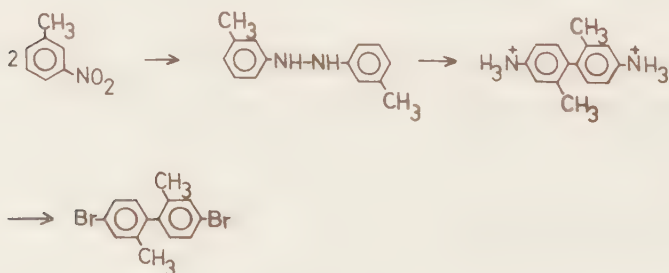
Die benötigten Dibromausgangsverbindungen ließen sich wie folgt darstellen:

Das 2,5-Dibrom-p-xylol konnte nach P.RUGGLI und F.BRANDT³⁷⁾ durch direkte Bromierung von p-Xylol gewonnen werden.

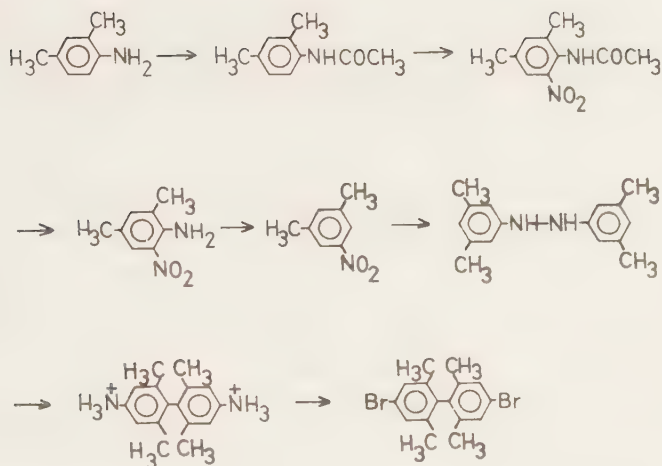
Das 3,4'-Dibrombiphenyl wurde nach F.H.CASE³⁸⁾ und F.H.CASE und H.A.SLOVITER³⁹⁾ hergestellt. Dazu wurde p-Aminobiphenyl acetyliert und in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat zu 3,4'-Dibrom-4-acetaminobiphenyl bromiert. Das durch saure Hydrolyse erhaltene freie Amin wurde in der Hitze in schwefelsaurer alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit desaminiert.



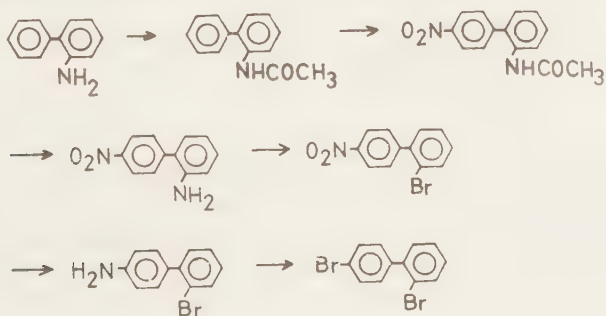
Das 4,4'-Dibrom-2,2'-dimethylbiphenyl konnte nach M.OKI, H.IWAMURA und G.YAMAMOTO⁴⁰⁾ durch Sandmeyer-Reaktion von m-Tolidindihydrochlorid gewonnen werden. Das Hydrochlorid war nach W.WENNER⁴¹⁾ durch Reduktion von m-Nitrotoluol und anschließende Benzidinumlagerung zugänglich.



Das 4,4'-Dibrom-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl ließ sich nach Y.NOMURA und Y.TAKEUCHI⁴²⁾ herstellen. Dazu wurde 2,4-Dimethylanilin nach C.WILLGERODT und F.SCHMIERER⁴³⁾ acetyliert, nach P.JAKOBSON⁴⁴⁾ nitriert und anschließend wieder entacetyliert. Auf die Desaminierung zum 3,5-Dimethylnitrobenzol folgten nach R.B.CARLIN⁴⁵⁾ wie beim 4,4'-Dibrom-2,2'-dimethylbiphenyl die Reduktion der Nitroverbindung, anschließende Benzidinumlagerung und Sandmeyer-Reaktion.



Zur Synthese des 2,4'-Dibrombiphenyls nach F.H.CASE³⁸⁾ wurde 2-Aminobiphenyl nach H.A.SCARBOROUGH und W.A.WATERS⁴⁶⁾ acetyliert, nitriert und zum 2-Amino-4'-nitrobiphenyl entacetyliert. Nach Sandmeyer-Reaktion erfolgte die Reduktion der Nitrogruppe. Erneute Sandmeyer-Reaktion lieferte das gewünschte Dibromid.



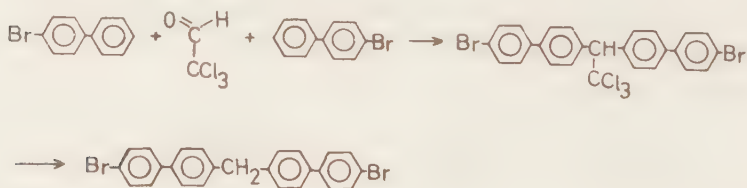
Die Biphenyle, die gleichzeitig durch Aminogruppen und Brom substituiert sind, wie z.B. das 3,4'-Dibrom-4-aminobiphenyl und das 2-Brom-4'-aminobiphenyl, können entzündliche Hautallergien hervorrufen. Vor dem direkten Hautkontakt mit diesen Substanzen, speziell in Lösung, wird daher gewarnt.

Das 4,4''-Dibrom-p-terphenyl und 4-Brom-p-terphenyl konnten in einem Arbeitsgang nach F.H.CASE, I.M.HEILBRON und D.H.HEY⁴⁷⁾ durch direkte Bromierung von p-Terphenyl in siedendem Eisessig gewonnen werden.

Das 3,3'-Dibrom-1,2-diphenyläthan wurde nach W.S.LINDSAY, P.STOKES, L.G.HUMBER und V.BOEKELHEIDE⁴⁸⁾ durch Wurtz-Reaktion von m-Brombenzylbromid mit Magnesium erhalten.

Zur Synthese des 4,4'-Dibrom-1,2-diphenyläthans wurde nach H.ZINK⁴⁹⁾ 1,2-Diphenyläthan direkt bromiert.

Das Di-(4-brom-biphenyl-4'-yl)-methan konnte nach A.B.GALUN, A.KALUSZYNER und E.D.BERG⁵⁰⁾ durch Kondensation von Chloral mit p-Brombiphenyl und anschließende Hydrolyse und Decarboxylierung der Trichlorverbindung gewonnen werden. Das p-Brombiphenyl ist nach H.SUZUMURA⁵¹⁾ durch direkte Bromierung von Biphenyl zugänglich.

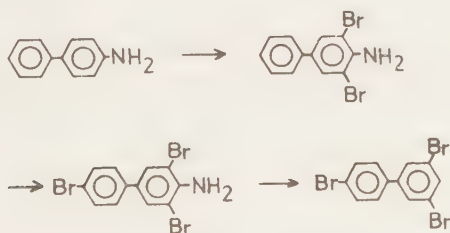


Zum Versuch der Synthese des Carbinols 28a mit Quaterphenylylenbrücke wurde das 4,4'''-Dibromquaterphenyl nach V.A.KOPTYUG, B.I.MOKROUSOV und V.G.SHUBIN⁵²⁾ durch intermolekulare Scholl-Reaktion aus p-Brombiphenyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupfer(II)-chlorid hergestellt. Es gelang jedoch nicht das Dibromid zur entsprechenden Dilithiumverbindung umzusetzen, wofür wahrscheinlich die in Benzol extreme Schwerlöslichkeit des Dibromids verantwortlich ist.

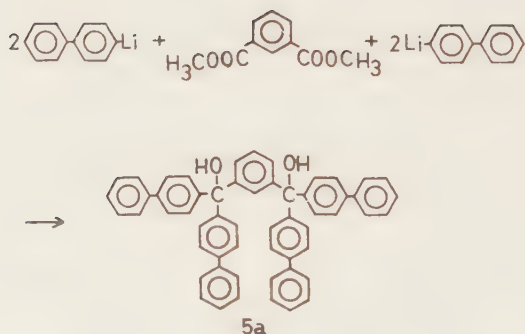
Ebenfalls ist bisher nicht die Darstellung des symmetrischen Tricarbinols 35a gelungen (zur Synthese weiterer Tricarbinole vgl. G.KOTHE¹³⁾). Aus dem durch Reaktion von 3,5,4'-Trilithiumbiphenyl mit 4,4'-Diphenylbenzophenon entstandenen Substanzen-

gemisch konnte säulenchromatographisch nur das Biscarbinol 15a mit 3,4'-disubstituierter Biphenylylenbrücke isoliert werden, wie ein Vergleich mit dem auf anderem Weg dargestellten Carbinol zeigt (IR-, MS-Spektrum, Schmelzpunkt, R_F , MG-Bestimmung). Wahrscheinlich ist das intermediär gebildete Biscarbinol bereits derart inaktiviert, daß es nicht mehr mit dem in Benzol relativ schwerlöslichen Diketon zum Tricarbinol weiterreagiert. Die Bildung der Trilithiumverbindung aus dem 3,5,4'-Tribrombiphenyl mit überschüssigem Butyllithium dürfte jedoch durch das Auftreten des Carbinols 15a gesichert sein, anderenfalls müßten auch noch bromsubstituierte Carbinole nachzuweisen sein.

Zur Synthese des 3,5,4'-Tribrombiphenyls wurde 4-Aminobiphenyl nach H.A.SCARBOROUGH und W.A.WATERS⁵³⁾ bromiert und anschließend nach F.H.CASE⁵⁴⁾ in siedender alkoholischer Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure mit überschüssigem Natriumnitrit desaminiert.



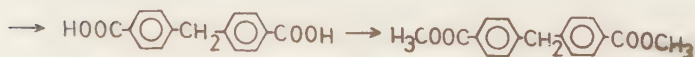
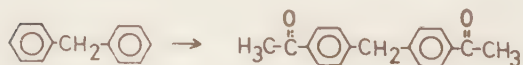
B) Der zweite Syntheseweg der Carbinole geht von der Umsetzung des entsprechenden Dicarbonsäurediesters mit Phenyllithium, p-Biphenyllithium bzw. 4-Lithio-p-terphenyl aus (Weg B). Nach dieser Reaktion wurden die Carbinole 3a-8a, 10a, 12a-14a, 16a, 17a, 29a, 30a, 32a und 33a hergestellt, vgl. Substanzenschlüssel.



Das p-Biphenylyllithium wurde nach H.GILMAN und C.E.DUNN⁵⁵⁾ durch Umsetzung von metallischem Lithium mit p-Brombiphenyl, das 4-Lithio-p-terphenyl durch Reaktion von 4-Brom-p-terphenyl mit Butyllithium hergestellt.

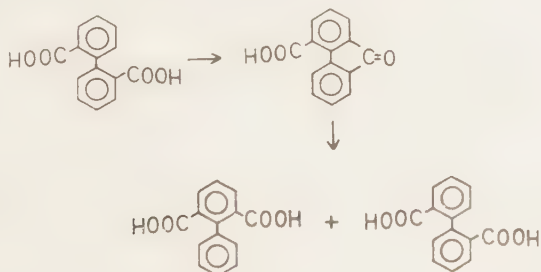
Die Synthese des 3,3'-Diphenylmethandicarbonsäuredimethylesters ist nach J.R.LE BLANC, D.B.SHARP und J.G.MURRAY⁵⁶⁾ durch Kondensation von Benzoesäure mit Paraformaldehyd in Gegenwart eines Zinkchlorid/Phosphorsäure-Katalysators und anschließende Veresterung der Dicarbonsäure durchgeführt worden.

Der 4,4'-Diphenylmethandicarbonsäuredimethylester ist nach G.J.SLOAN und W.R.VAUGHAN²⁵⁾ durch Acylierung von Diphenylmethan, anschließende Haloformreaktion und Veresterung der gebildeten Carbonsäure gewonnen worden.

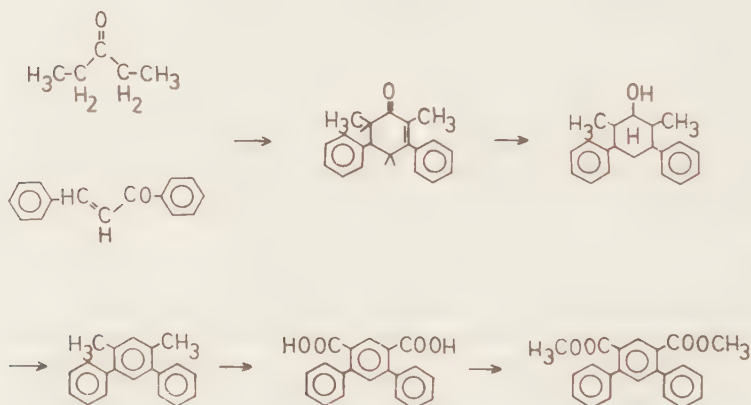


Versuche zur Synthese der Carbinole 11a und 26a mit an der Brücke o-ständigen Phenylringen erwiesen sich unter den üblichen Reaktionsbedingungen als nicht durchführbar. Wahrscheinlich sind durch die Phenylringe die Estergruppen zu stark sterisch abgeschirmt, so daß das p-Biphenyllithium nicht an der Carbonylgruppe angreifen kann. Als weiterer Grund wäre denkbar, daß die Lithiumverbindung an anderen durch die zusätzlichen Phenyle bedingten Stellen erhöhter Reaktivität am Molekül des Esters angreift, da der Ester nicht zurückgewonnen werden konnte. Für die erhöhte Reaktivität bestimmter Stellen spricht auch die Vielzahl der Nebenprodukte, die im allgemeinen sonst nicht in der Zahl nachzuweisen sind. Lediglich das Carbinol 26a konnte in einer säulenchromatographisch isolierten Fraktion massenspektroskopisch in Spuren nachgewiesen werden. Aber auch diese Synthese erwies sich nicht als reproduzierbar.

Der zur Synthese des Carbinols 11a benötigte 2,6-Biphenyldicarbonsäuredimethylester wurde durch Veresterung der Dicarbonsäure mit Diazomethan erhalten. Eine Veresterung mit vorangehender Überführung in das Säurechlorid durch Thionylchlorid und nachfolgender Hydrolyse mit Methanol lieferte nicht den gewünschten Ester. Die 2,6-Biphenyldicarbonsäure wurde nach E.H.HUNTERS und M.K.SEIKEL⁵⁷⁾ durch Ringöffnung der Fluoren-4-carbonsäure im alkalischen Medium neben viel Diphensäure erhalten. Die beiden Dicarbonsäuren konnten durch die unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeit der entsprechenden Anhydride getrennt werden. Die Fluoren-4-carbonsäure wurde nach C.GRAEBE und CH.AUBIN⁵⁸⁾ durch Reaktion von Diphensäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten.



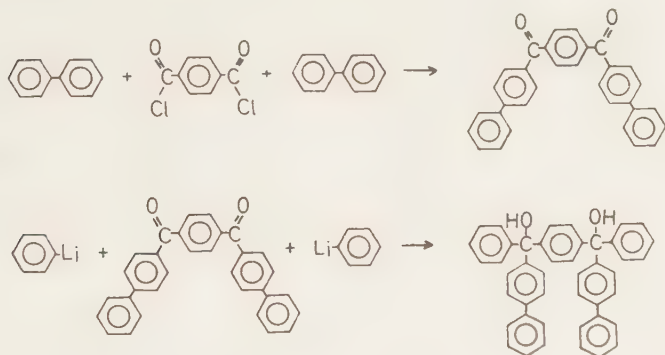
Die zur Synthese des Carbinols 26a benötigte m-Terphenyl-4',6'-dicarbonsäure wurde nach L.CHARDONNENS und H.CHARDONNENS⁵⁹⁾ hergestellt. Dazu wurde Diäthylketon mit Chalkon kondensiert und das entstandene Keton reduziert. Anschließende Wasserabspaltung und Dehydrierung führte zum 4',6' - Dimethyl-m-terphenyl. Nachfolgende Oxydation und Veresterung mit Thionylchlorid/Methanol lieferte den m-Terphenyl-4',6'-dicarbonsäuredimethylester.



Wie A.E.TSCHITSCHIBABIN und P.G.SSERGEJEFF²⁷⁾ am Beispiel des Carbinols 10a mit 2,2'-disubstituierter Biphenylylenbrücke zeigen konnten, führt auch die Verwendung von Carbonsäuredichloriden und Anhydriden zum Ziel. Die Autoren benutzten dabei jedoch die magnesiumorganischen Verbindungen. Bei der Verwendung der entsprechenden Lithiumverbindungen erweist sich die Erhöhung der Reaktivität des Esters als überflüssig.

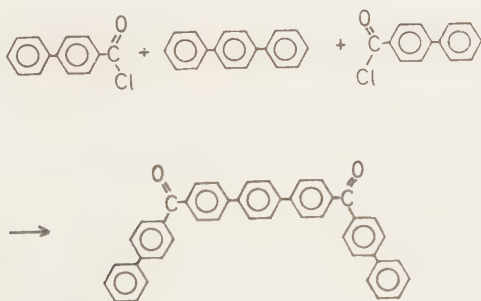
Die Ausbeuten beider Syntheseprinzipien (Weg A + B) liegen meist über 50%. Jedoch ist Weg A vorzuziehen, da hier die Carbinole leichter analysenrein isoliert werden können. Das bei Weg B durch Nebenreaktion, wie z.B. Wurtz - Reaktionen, stets auftretende Biphenyl oder Quaterphenyl läßt sich nur schwer quantitativ abtrennen.

C) Als weitere Synthesemöglichkeiten bieten sich Acylierungen von Dicarbonsäuredichloriden mit Phenylen und nachfolgender metallorganischer Synthese der gebildeten Diketone mit lithiumorganischen Verbindungen an (Weg C).



Reaktionen dieses Typs wurden bereits von W.SCHLENK und M.BRAUNS⁶⁰⁾ zur Darstellung von Carbinolen mit p-Phenylenebrücke durchgeführt.

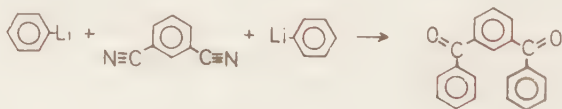
D) Ähnlich verläuft die doppelte Acylierung von Carbonsäurechloriden mit Polyphenylen (Weg D).



Diese Reaktionen sind bereits von E.MÜLLER, G.SOK³³⁾ und E.MÜLLER, H.PFANZ³⁴⁾ für die Carbinole 24a, 25a und 27a mit Terphenylylen- bzw. Quaterphenylylenbrücke beschrieben.

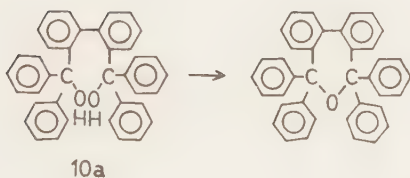
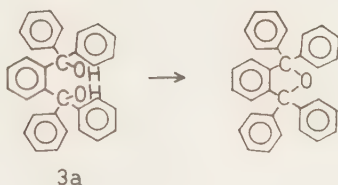
Die Synthese des Carbinols 28a mit Quaterphenylylenbrücke und Biphenylylflügeln wurde erneut auf diesem Weg versucht. Dazu wurde p-Quaterphenyl nach E.MÜLLER und T.TÖPEL⁶¹⁾ durch Reaktion von p-Biphenylyllithium mit Sauerstoff hergestellt. Das durch anschließende Acylierung mit Biphenyl-4-carbonsäurechlorid in Analogie zu l.c.³³⁾³⁴⁾ erhaltene Diketon konnte massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Auch umfangreiche Reinigungsoperationen wie Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, Extraktion im Soxhlet und Sublimation ergaben keine einheitliche Verbindung. Das extrem schwerlösliche Rohprodukt wurde daher in geschmolzenem Naphthalin mit p-Biphenylyllithium umgesetzt. In dem nach der Wasserdampfdestillation erhaltenen Rückstand konnte jedoch kein Carbinol nachgewiesen werden.

E) Als weitere Synthese zur Darstellung der Carbinole bietet sich die Reaktion von Nitrilen mit metallorganischen Verbindungen an, die, wenn auch nur in geringer Ausbeute, nur bis zur Stufe des Ketons abläuft (Weg E).

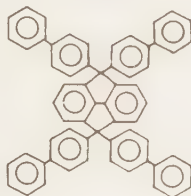
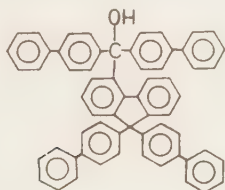


Die Synthesen nach Weg C - E eignen sich speziell zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Carbinole, da entsprechende Diketone als Zwischenprodukte isoliert werden können. Die Acylierungen bei Weg C und D verlaufen jedoch meistens nicht eindeutig, und die Ketone sind so nur schwierig zu reinigen. Die Ausbeute ist auch oft sehr gering. Da im Rahmen dieser Arbeit nur symmetrisch substituierte Carbinole untersucht worden sind, sind die Synthesemöglichkeiten C - E bisher nicht weiter untersucht worden. (Die vorangehende Darstellung der Diketone und deren weitere Umsetzung zu den Biscarbinolen ist in der Literatur z.B. auch für die Carbinole 3a, 10a, 19a und 22a beschrieben worden, vgl. Substanzenschlüssel).

Die Synthese der entsprechenden Phenylsubstitutionsprodukte der Carbinole 3a und 10a mit 1,2- bzw. 2,2'-disubstituierter Brücke ist bisher nicht in Angriff genommen worden, da die Carbinole 3a und 10a nach W.SCHLENK und M.BRAUNS²⁰⁾ bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff, Acetylchlorid, Sulfurylchlorid oder Phosphorpentachlorid stets in die entsprechenden Anhydride übergehen und somit kein Bishalogenid bilden.



Es hat sich weiter ergeben, daß geeignet substituierte Carbinole auch unter Wirkung von Bromwasserstoff Fluorene bilden, wie am Beispiel des Carbinols 23a gezeigt wird. Die Herstellung der Halogenide aus den Phenylsubstitutionsprodukten der Carbinole 3a und 10a erscheint somit unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht möglich, da sich entweder Anhydride oder beim Derivat von 10a auch Produkte mit Mono- oder Difluorenstruktur bilden könnten.

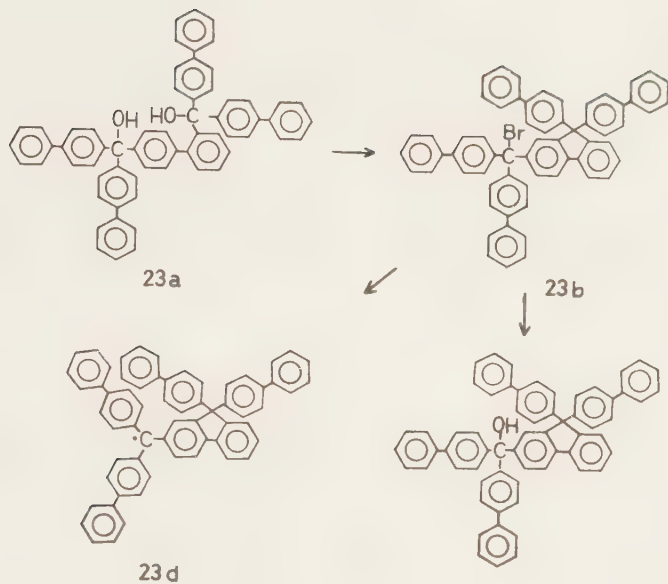


Auch die Darstellung eines Carbinols mit 2,3'-disubstituierter Biphenylylenbrücke wurde aus den genannten Gründen nicht in Angriff genommen.

Die Bildung eines Fluorens bei 23a mit 2,4'-disubstituierter Biphenylylenbrücke wurde gesichert durch:

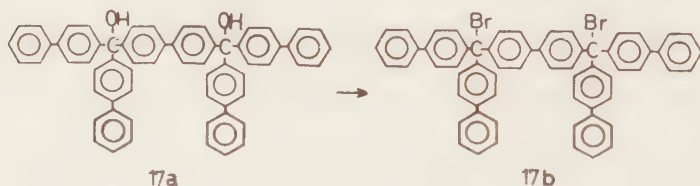
- 1) Die R_F -Werte analoger Biscarbinole und Bisbromide unterscheiden sich nicht. Bei der Bromierung von 23a bildet sich ein Bromid 23b mit einem deutlich vergrößerten R_F . Hydrolyse dieses Produktes liefert wieder ein Carbinol gleichen R_F -Wertes wie der des Bromides. Somit kann dieses Carbinol nicht mehr die gleiche Struktur wie das Ausgangscarbinol 23a haben (vgl. Tab. 6).
- 2) Die IR-Spektren der Carbinole und die VIS-Spektren der Kationen (vgl. 4.4.5.1.) lassen eine deutliche Veränderung der Molekelstruktur erkennen.
- 3) Die quantitative Analyse ist nur mit der Bildung eines Monobromides und Wasserabspaltung bei der Bromierung von 23a erklärbar. Das durch Hydrolyse des Bromides gewonnene Carbinol läßt sich nicht analysieren, da es nur mit Rückstand verbrennt (vgl. Tab. 6).
- 4) MS-spektroskopisch lassen sich beide Carbinole eindeutig dadurch unterscheiden, daß bei 23a die Peaks M^+ , M^+-OH und M^+-2OH auftreten, bei dem durch Hydrolyse erhaltenen Carbinol taucht als Molpeak nur der M^+-H_2O Peak von 23a auf.
- 5) EPR-spektroskopisch läßt sich kein intramolekularer Triplettzustand nachweisen, sondern nur eine intermolekulare Kopplung. Dieses deutet auf ein Monoradikal hin, denn eine vollkommene Isolierung beider Molekelhälften unter Bildung eines "verdoppelten Dubletts", das auch intermolekular koppeln könnte, ist wegen der Molekelgeometrie mit Sicherheit auszuschließen (vgl. 4.4.4.2.).

Somit ergibt sich folgendes Schema:



4.2.2. Halogenide

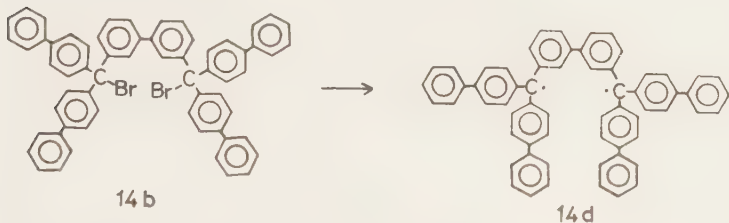
Die Biscarbinole a wurden mit Acetylchlorid bzw. HCl oder HBr in absolutem Benzol zu den entsprechenden Bishalogeniden b oder c umgesetzt.



Wie bereits in l.c.¹⁴⁾ gezeigt werden konnte, sind die Dichlorverbindungen präparativ leichter zu handhaben. Jedoch ist die homolytische Abspaltung des Broms gegenüber Chlor begünstigt, was sich deutlich auf die EPR-Spektrenqualität auswirkt (kleineres Verhältnis Dublett-Triplett-Signal). Daher werden für die Radikalerzeugung die Bromide vorgezogen. Zur Darstellung müssen stets analysenreine Biscarbinole eingesetzt werden, da sich die Bromide wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit im Licht, Hydrolyse und thermischen Instabilität selbst kaum noch reinigen lassen. Eine Säulenchromatographie ist aus den genannten Gründen nicht möglich, und zur Umkristallisation eignen sich praktisch nur Benzol oder Benzol/Petroläther. Einige Bisbromide lassen sich sogar nur aus der benzolischen Lösung mit Petroläther als amorphe Pulver ausfällen. Die übliche 0,30% Fehlergrenze der quantitativen Analyse kann daher nicht in allen Fällen eingehalten werden, vgl. "Experimenteller Teil". Die in Licht und in Gegenwart von sauren Gasen stets auftretende rotviolette Verfärbung der Bromide ist wahrscheinlich auf die Bildung von Kationen zurückzuführen, wie entsprechende Versuche mit konzentrierten Säuren zeigen. Eine Bildung von Radikalen ist wohl auszuschließen, weil alle Radikale extrem sauerstoffempfindlich sind. Auch die stark farbigen Lösungen der Radikale, die p-chinoide Strukturen bilden können, entfärben sich schnell an der Luft. Die Halogenide sind daher ständig im Vakuum und im Dunkeln aufzubewahren.

4.3. Radikalerzeugung und Stabilität

Die Radikale wurden direkt im Quarzmeßröhrchen aus den Bisbromiden b mit Molekularsilber in Toluol bei Zimmertemperatur unter Stickstoff erzeugt.

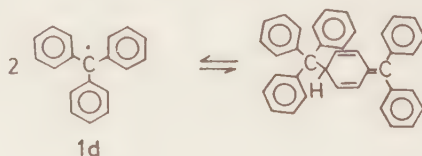


Es ist dabei unbedingt nötig, die Probe sofort nach kurzem Umschütteln mit dem Silber auf die erforderliche Meßtemperatur von ca. 160° K abzukühlen, da sich sonst deutlich die Spektrengualität hinsichtlich des Dublett-Triplett-Verhältnisses verschlechtert. Durch Verwendung abgeschlossener Glasapparaturen ("Spinnen"), die vorher bis auf $\sim 10^{-5}$ Torr evakuiert worden waren, konnte nur eine sehr geringe Verbesserung der Auflösung und der Dublett-Triplett-Aufspaltung erzielt werden. Auch hier lassen sich die Triplettmoleküle, bei Aufbewahrung bei Zimmertemperatur, nach ca. 8 Stdn. nicht mehr nachweisen. Als geeignetes Lösungsmittel hat sich nur Toluol erwiesen. Bei Verwendung von MTHF mit Molekularsilber oder Kaliumspiegel konnte nur ein äußerst intensitätsschwaches Dublettsignal nachgewiesen werden.

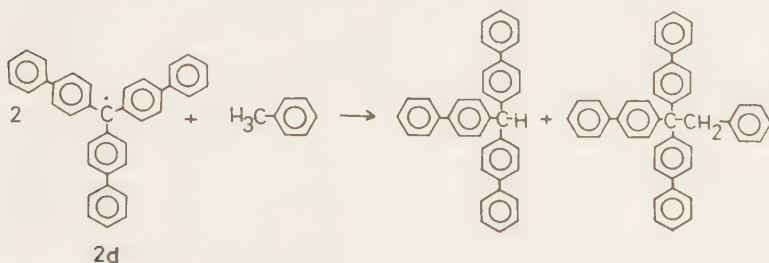
Die bei allen Radikalen neben den Hochfeldsatelliten stets auftretenden Dublettsignale können einerseits durch eine unvollständige Enthalogenieerung der Bishalogenide hervorgerufen werden oder andererseits von durch Sekundärreaktionen gebildeten Mono- oder Biradikalen⁶²⁾⁶³⁾ stammen. Die unvollständige Enthalogenieerung kann durch Verwendung der Bishalogenide auf ein geringes Maß herabgesetzt werden. Als Sekundärreaktionen zur Bildung der Dublett-Folgeprodukte kommen hauptsächlich Assoziierungen (Dimerisierungen oder Polymerisierungen) unter Bildung von Biradikalen⁶⁴⁾ und Wasserstoffabstraktionen mit

Monoradikalbildung in Frage. Zur Vermeidung der Assoziation erwärmten G.KOTHE, K.H.DENKEL und W.SÜMMERMANN⁸⁾ die toluolische Lösung des SCHLENKschen KW kurzzeitig auf 80° C und kühlten sie dann rasch ab (vgl. auch l.c.⁹⁾¹⁰⁾). Dieses Verfahren erwies sich bei den Phenylsubstitutionsprodukten nicht als günstig, im Gegenteil, es konnte hiermit nur eine Verminderung der Triplettsignalamplituden erzielt werden. Assoziationsprodukte scheinen somit nicht die Hauptursache für die Dublettsignale bei den Phenylhomologen zu sein, denn das Gleichgewicht der Assoziation verschiebt sich bei Temperaturerhöhung zur Seite der Dissoziationsprodukte, und durch das "Abschrecken" kann dieses Gleichgewicht quasi "eingefroren" werden. Im Gegensatz hierzu ist die Monoradikalbildung unter Wasserstoffabstraktion der Radikale mit Triplettgrundzustand bzw. thermisch angeregtem Triplettzustand vom Lösungsmittel oder den gelösten Radikalen bei Temperaturerhöhung begünstigt, was die Abnahme der Spektrenqualität beweist. Dieses muß als Hauptgrund für die Dubletttradikale bei den KW mit Biphenylylflügeln angesehen werden. In diesem unterschiedlichen Verhalten hinsichtlich der Assoziierungstendenz und Wasserstoffabstraktion manifestiert sich die größere Stabilität der Phenylhomologen gegenüber den einfachen KW. Während bei den ersten hauptsächlich also nur die Wasserstoffabstraktionen zu den Dublettresonanzen führen, müssen bei den anderen Polymerisierungen in starkem Maße berücksichtigt werden. Problematisch dabei ist, daß beide Effekte in ihrem Verhalten bei Temperaturänderung gegenläufig sind.

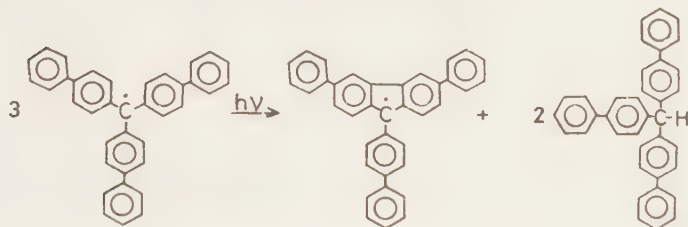
Dieser Gegensatz konnte auch bereits von G.KOTHE¹³⁾ am Beispiel des Triphenylmethyls 1d und des Tri-p-biphenylylmethyls 2d gezeigt werden. Während 1d in einem Assoziationsgleichgewicht⁶⁵⁾ mit seinem Dimeren steht und das Gleichge-



wicht in stark verdünnten Lösungen noch weitgehend auf der Seite des Chinonmethids liegt, nimmt der Radikalgehalt der Lösungen von 2d mit steigender Einwaagekonzentration bei konstanter Temperatur zu. Ebenso ergibt sich keine Abhängigkeit des Radikalgehaltes von der Temperatur. Diese Effekte sprechen gegen eine Assoziierung. Als Gründe für das Auftreten des Radikaldefizits gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Wert geben R.M.DOBRES und P.W.SELWOOD⁶⁶⁾ Folgereaktionen mit dem Lösungsmittel



und G.KOTHE¹³⁾ Photodisproportionierungen an,



da Farbveränderungen der Radikallösungen unter Lichteinwirkung beobachtet wurden⁶⁷⁾. Beim Triphenylmethyl konnten ebenfalls solche Disproportionierungen im Licht beobachtet werden⁶⁸⁾.

Bei Einwirkung von Luftsauerstoff werden die Radikallösungen sofort unter Bildung farbloser bis gelber Peroxide entfärbt. Es wurden daher stets mit einer Natrium-Kalium-Legierung gereinigte destillierte Lösungsmittel verwandt, die vor der Radikalerzeugung noch mit gereinigtem Stickstoff sauerstofffrei geblasen wurden.

4.4. Diskussion der Meßergebnisse

Die IR-, NMR- und MS-Spektren dienten vornehmlich der analytischen Sicherung und Reinheitskontrolle der Reaktionsprodukte. Von den Radikalen wurden neben den EPR-Spektren die Elektronenspektren im sichtbaren Bereich aufgenommen, analog zu den Kationen.

4.4.1. IR-Spektren

Die Bande der "freien" OH-Valenzschwingung bei $3650-3590\text{ cm}^{-1}$ bei den Biscarbinolen macht sich als Schulter an der starken $\text{KBr-H}_2\text{O}$ -Bande bemerkbar. Eine Trocknung führte zu keinem Erfolg, da dadurch die Preßlinge trübe, und somit undurchlässig wurden. Die OH-Valenzschwingung kann jedoch in Nujol oder wasserfreiem CCl_4 deutlicher sichtbar gemacht werden. Die CH_3 - und CH_2 -Valenzschwingungen bei $2960-2850\text{ cm}^{-1}$, die Aryl-CH-Valenzschwingungen bei $3040-3010\text{ cm}^{-1}$ und die Aromatenring-schwingungen bei $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ sind in allen Spektren charakteristisch. Das typische Substitutionsmuster der Phenylringe im Bereich von $900-700\text{ cm}^{-1}$ läßt sich durch die zahlreichen Banden nur schwer erkennen.

Beim Übergang zu den Bishalogeniden machen sich in den Spektren nur wenige Veränderungen bemerkbar, was durch das gleiche Molekelgerüst erklärbar ist. Eine genaue Betrachtung des "fingerprint Bereiches" von $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ erlaubt jedoch eine eindeutige Identifizierung.

4.4.2. NMR-Spektren

Neben dem stark aufgespaltenen Aromaten-H-Multiplett bei $\delta = 7-8$ ppm, das nicht genau analysiert werden kann, treten in fast allen NMR-Spektren der Biscarbinole die Signale der OH- und CH_3 - bzw. CH_2 -Protonen deutlich hervor. Tab. 1 gibt die Resonanzstellen der Protonen einiger Carbinole wieder. Die Integration erlaubt in fast allen Fällen eine annähernd quantitative Auswertung, trotz der ungünstigen Protonenverhältnisse (Aromaten-Protonen/OH-Protonen = 54/2 bei 5a).

Tab. 1: NMR-Resonanzen einiger Biscarbinole

Substanz a	δ [ppm]		
	CH_3, CH_2	OH	Ar-H
9	2,05	2,98	7,2-7,8
20	2,08	2,38	7,1-7,7
21	1,92	2,90	7,1-7,7
30	2,95	2,75	7,1-7,6
31	2,91	2,80	7,0-7,7
32	3,99	2,80	7,1-7,7
33	2,98	2,80	7,2-7,7
34	4,05	2,81	7,2-7,7

4.4.3. MS-Spektren

Die Biscarbinole liefern im allgemeinen als Signale mit der höchsten Masse den Molpeak M^+ , die Bisbromide den M^+ , M^+-Br oder M^+-2Br Peak. Die durch Abspaltung der funktionellen Gruppen (OH, Br) entstandenen Fragmente zerfallen anschließend auf gleichem Weg, so daß die Spektren entsprechender Carbinole und Bromide im unteren Massenbereich (< 500 m/e) vollkommen identisch sind. Die Spektren der Carbinole weisen stets mehrere charakteristische Dreiergruppen auf, die um ca. 153 m/e verschoben sind. Sie entstehen durch mehrfache Biphenylabspaltung aus M^+ , M^+-OH oder M^+-2OH . Bei den Bromiden lassen sich hierbei nur die entsprechenden (M^+-2Br) - 153 m/e Signale beobachten. Relativ selten treten im oberen Massenbereich (> 500 m/e) Abspaltungen von Phenylringen der Biphenylflügel und Abspaltungen der Methylgruppen oder der zentralen C-Atome auf. Erst bei Bruchstücken mit kleineren Massen können diese Fragmentierungen beobachtet werden und rufen so die zahlreichen Signale bei niederen Massen hervor. Die bei den einzelnen Carbinolen und Bromiden beobachteten höchsten Massenzahlen sind in Tab. 6 im "Experimentellen Teil" zusammengefaßt.

4.4.4. EPR-Spektren

4.4.4.1. Intramolekulare Elektronen-Spin/Spin-Kopplung

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des einfachen Punkt-Dipol-Modells mit lokalisierten Elektronen lassen sich die Abstände der Spindichteschwerpunkte aus den gemessenen D-Parametern ermitteln ($D \sim r^{-3}$) und mit den an ebenen Molekelmodellen gemessenen Abständen der zentralen C-Atome vergleichen. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß sich bei einer Drehung des einen C-Atoms gegen das andere, bei gleichem Abstand, der aus D berechenbare Abstand der Spindichtezentren ändert, weil sich hierdurch die Lage der ober- und unterhalb des C-Atoms befindlichen Halbladungen der lokalisiert gedachten radikalischen Elektronen verändern kann.

Die aus den EPR-Pulverspektren zugänglichen Nullfeldaufspaltungsparameter, die Abstände der daraus berechneten Spindichteschwerpunkte, die an ebenen Molekelmodellen gemessenen Abstände der zentralen C-Atome und die gemessenen und berechneten Halbfelder der intramolekularen Triplets sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die literaturbekannten Parameter sind mit aufgenommen worden. Die D- und E-Werte stellen dabei Mittelwerte aus mehreren Messungen dar (± 3 MHz). Eine größere Stabilität der Phenylsubstitutionsprodukte gegenüber den einfachen KW macht sich in einer Intensitätsverringerung des durch Dublett-Folgeprodukte bewirkten H_O -Signals im Vergleich zu den Triplettabsorptionen bemerkbar (vgl. Stabilitätsbetrachtungen 4.3.). Der für Triplettmoleküle charakteristische Halbfeldübergang konnte bei allen phenylhomologen KW nachgewiesen werden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit (± 1 Gauß) ergaben sich stets ausgezeichnete Übereinstimmungen mit den aus H_O und D_z berechneten $H_{\Delta m=2}$ -Signalen.

Tab. 2: Nullfeldaufspaltungsparameter, aus D_z berechnete Abstände der Spindichteschwerpunkte, aus ebenen Molekelmodellen^{a)} gemessene Abstände der zentralen C-Atome, aus H_O und D_z berechnete und gemessene Resonanzhalbfelder der intramolekularen Triplets; die Bezeichnungen A - F kennzeichnen unterschiedliche Molekelstrukturen, vgl. Formelbilder

Radikale d	D_z [MHz]	D_{xy} [MHz]	E [MHz]	r_{D_z} [Å]	r_{Modell} [Å]	$H \Delta m=2$ ber. [Gauß] gem.	Lit.
4	192	-	17	7,4	5,0	-	63
4	237	-	≤ 15	6,9	5,0	-	8
5	186	-	18	7,5	5,0	1629,2 1629,3	
5 ^{b)}	186	-	22	7,5	5,0	-	69
6	190	-	13	7,4	5,0	1628,4 1628,6	
7	-	-	-	-	5,8	-	70
8	-	-	-	-	5,8	-	
9	-	-	-	-	5,8	-	
12	192	-	17	7,4	5,0	1629,4 1629,0	
13 A	147	-	≤ 9	8,1	A 7,1 B 8,8	-	9
14 A	126	125	-	8,5	A 7,1 B 8,8	1629,3 1629,5	
15	168	-	8	7,7	9,0	1628,0 1628,7	
16	404	-	14	5,8	10,0	1698 1698	4
16 ^{b)}	395	-	36	5,8	10,0	1698 1698	4
17	295	290	-	6,4	10,0	1635,2 1638,2	
18 ^{b)} A	177	-	17	7,6	10,0	-	
B	227	-	19	6,8	10,0	-	30
19	216	-	9	7,1	10,0	-	10
20	179	175	-	7,6	10,0	1616,6 1616,9	
21	173	170	-	7,7	10,0	1629,3 1629,6	
A	541	-	59	5,2	7,0	1618	
22 B	401	-	20	5,8	12,2	1619 1619	71
23 ^{c)}	-	-	-	-	-	-	
24	105	-	≤ 6	9,1	14,3	-	9
25	155	-	7	7,9	14,3	1633,5 1632,6	

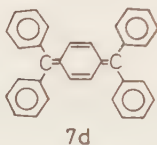
Radikale d	D _z [MHz]	D _{xy} [MHz]	E [MHz]	r _{D_z} [Å]	r _{Modell} [Å]	H Δm=2 [Gauß] ber. gem.	Lit.
29	-	-	-	-	8,0	-	
30	170	-	1	7,7	A 4,2 B 8,2 C 10,0 A 0,4 B 4,6	1628,7 1629,4	
31 C F	164 61	-	-	7,8 11,0	C 9,1 D 9,4 E 10,0 F 11,3	1618,2 1618,2	
32	83	-	-	9,8	9,5	1632,9 1632,9	
33 B	59	66	-	10,9	A 5,3 B 12,2	1633,9 1634,3	
34 ^{c)}	-	-	-	-	16,4	-	

a) Molekelmodelle mit Phenyl-C-C: 1,39 Å, C=C: 1,35 Å, sp³-C/Phenyl-C: 1,53 Å, sp³-C/sp³-C: 1,54 Å, sonstige C-C: 1,50 Å, sp³-C: $\angle$ 109,5°, sonstige $\angle$ 120°

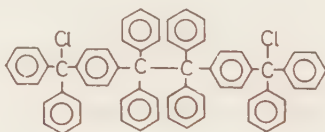
b) deuterierte Phenyl- bzw. Biphenylflügel

c) Die Verbindungen 23d und 34d ergaben intermolekulare Triplets; bei 23d Monoradikal mit Fluorenstruktur, vgl. 4.2.1.

Beim THIELESchen KW 7d mit Singulettgrundzustand konnte

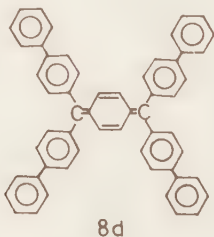


bisher kein thermisch anregbarer Triplettzustand nachgewiesen werden, wie Untersuchungen von P.CAVALIERI D'ORO et al.⁷⁰⁾ in p-Azoxyanisol mit Zinkstaub zeigen. Für das Auftreten von Paramagnetismus in Lösungen des KW halten sie Monoradikale für verantwortlich, die sich von Dimeren oder höheren Polymeren des KW ableiten.

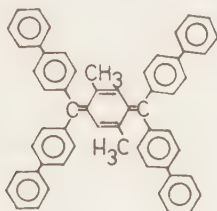


Bei der homolytischen Chlorabspaltung aus dem Bischlorid 7c mit Silber in Benzol ließen sich hierbei keine Radikale nachweisen, wie G.J.SLOAN und W.R.VAUGHAN²⁵⁾ zeigen konnten.

Bei 8d mit Biphenylylflügeln konnte bei der Bromabspaltung mit Molekularsilber in Toluol ein sehr schwaches Dublettsignal beobachtet werden, das von Monoradikalen gleichen Typs wie bei 7d herrühren dürfte. Für 8d kann somit auch ein Singulettgrundzustand mit thermisch nicht anregbarem Triplettniveau angenommen werden.



Völlig gleich ist auch das Verhalten des methylsubstituierten KW 9d, wobei die beiden zusätzlichen Methylgruppen erwartungsgemäß nicht zu einer wesentlichen Änderung des magnetischen Verhaltens beitragen; denn die beiden Methylgruppen dürften kaum aus strukturellen Gründen zu einer Verdrehung der Molekel führen, so daß die Ausbildung einer p-chinoiden Struktur verhindert ist, wie am Beispiel der TSCHITSCHIBABIN-analogen Verbindungen gezeigt werden konnte.



9d

Erst durch das Einschieben mehrerer aromatischer Ringe wird der chinoide Valenzausgleich der radikalischen Elektronen erschwert und die Stabilität des Singulettgrundzustandes vermindert. Der Triplettzustand ist damit thermisch anregbar, der Anteil an paramagnetischen Teilchen vergrößert sich also bei Temperaturerhöhung und läßt sich bereits beim TSCHITSCHIBABINSchen KW 16d nachweisen.



16d

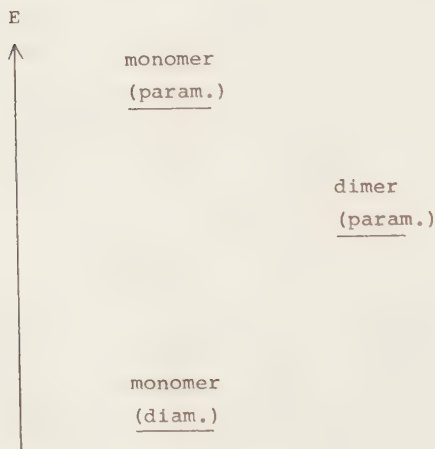
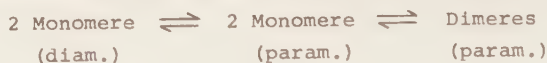
H.D.BRAUER, H.STIEGER und H.HARTMANN⁴⁾ erhielten für die Energiedifferenz ΔE zwischen Singulettgrundzustand und Triplettzustand von planarem 16d aus der Temperaturabhängigkeit der Signalamplituden I der Triplettabsorptionslinien des Festkörpers nach der Beziehung⁷²⁾

$$I = \frac{C}{T} \frac{3e^{\frac{-\Delta E}{RT}}}{1 + 3e^{\frac{-\Delta E}{RT}}}$$

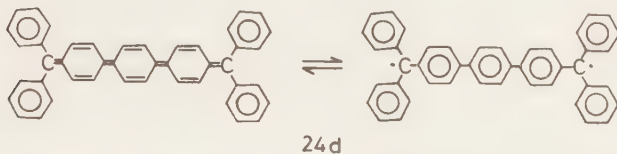
(T = abs. Temperatur, R = Gaskonstante, C = Konstante,

$\Delta E = E_{\text{Triplett}} - E_{\text{Singulett}})$

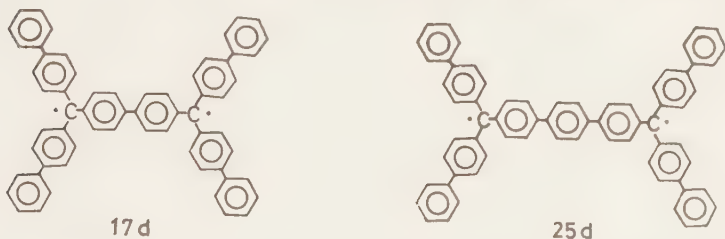
$\Delta E = 5,5 \pm 1,0$ kcal/Mol. Den Gehalt an paramagnetischen Molekülen ermittelten H.HARTMANN, H.D.BRAUER und H.SCHÄFER⁷³⁾ nach der Para-Ortho-Wasserstoffumwandlung bei 20° C zu $2,3 \pm 1,0\%$ und bei 65° C zu $4,1 \pm 1,0\%$. Mit der EPR wurde der Biradikalgehalt in Lösung zu $0,6 \pm 0,3\%$ bei 20° C und zu $0,9 \pm 0,4\%$ bei 65° C deutlich kleiner ermittelt⁴⁾, weil ja die Para-Ortho-Wasserstoffmethode alle paramagnetischen Teilchen erfaßt. Über die Natur der Radikale im Dublettzustand herrscht noch keine völlige Klarheit. Es wird angenommen, daß es sich dabei um Monoradikale (durch Wasserstoffabstraktion) oder dimere Biradikale handelt, die mit den thermisch angeregten mehr oder weniger verdrehten paramagnetischen Molekülen in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen. H.STIEGER und H.D.BRAUER⁷⁴⁾ geben folgendes Gleichgewicht und Energiediagramm für Lösungen des TSCHITSCHIBABINSchen KW an:



Durch Einschleiben eines weiteren Phenylringes wird die Energiedifferenz weiter vermindert. R.SCHMIDT und H.D.BRAUER⁹⁾ erhielten für den MÜLLERSchen KW 24d mit Terphenylylenbrücke $\Delta E = 0,9 \pm 0,3$ kcal/Mol. Erwartungsgemäß nimmt bei Verlängerung der Brücke zwischen den zentralen C-Atomen, wegen des $D \sim r^{-3}$ Zusammenhanges, D von 404 MHz bei 16d auf 105 MHz bei 24d ab.



Beim Vergleich der entsprechenden Phenylsubstitutionsprodukte 17d und 25d erfolgt eine Abnahme von 295 MHz auf 155 MHz.



Die Phenylsubstitution bewirkt eine zusätzliche Delokalisierung der beiden Radikalelektronen vom Molekülschwerpunkt weg. Das macht sich in einer Verkleinerung von D bzw. Vergrößerung des Abstandes der hälftigen Spindichteschwerpunkte bemerkbar, wie ein Vergleich von 16d mit 17d zeigt. Wider Erwarten ist bei dem Paar 24d/25d mit Terphenylylenbrücke das Gegenteil der Fall. Dieser Widerspruch kann vorerst nicht aufgeklärt werden, da er nur hierbei aufgetreten ist (vgl. Ergebnisse der SCHLENK-analogen KW).

Die EPR-Glasspektren von 17d und 25d sind in den Abbn. 6 und 7 wiedergegeben. Neben dem intensiven Monoradikalübergang sind die für Triplettmoleküle charakteristischen $\Delta m = 1$ Übergänge deutlich erkennbar, die den monomeren KW zuzuordnen sind.

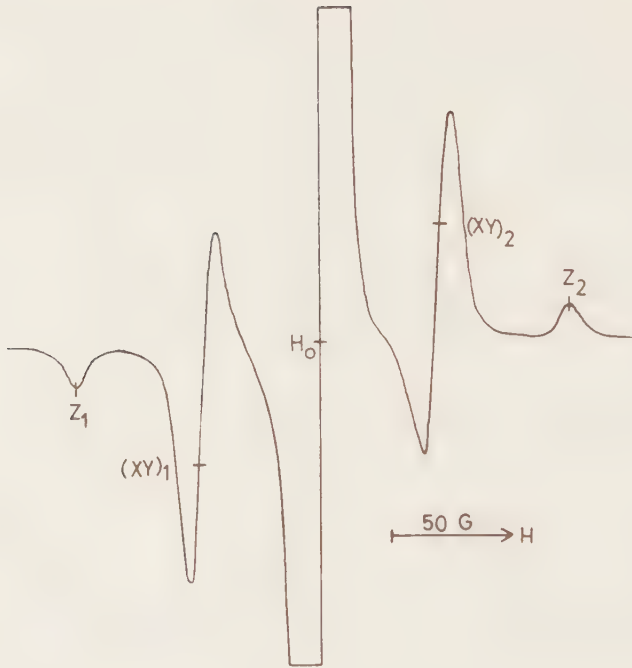


Abb. 6: EPR-Pulverspektrum von 17d in Toluol bei 155° K;
 $H_{Z_1} = 3168,9 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3381,5 \text{ G}$, $H_{(xy)_1} = 3221,0 \text{ G}$,
 $H_{(xy)_2} = 3324,4 \text{ G}$, $H_O = 3273,1 \text{ G}$

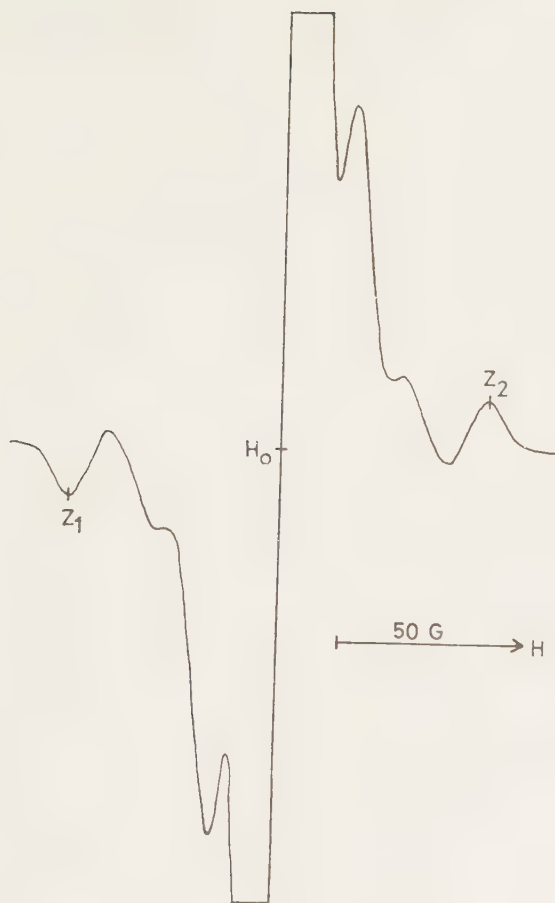


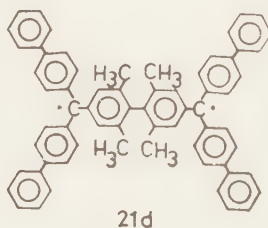
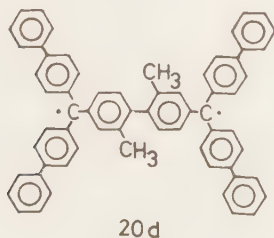
Abb. 7: EPR-Pulverspektrum von 25d in Toluol bei 155° K;

$H_{Z_1} = 3211,3 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3322,4 \text{ G}$, $H_0 = 3267,2 \text{ G}$

Bei dem Phenylhomologen des TSCHITSCHIBABINSchen KW 17d ist E klein gegen die Linienbreite und man erhält eine gemeinsame X/Y-Komponente. Erst bei 25d mit Terphenylylenbrücke wird der E-Parameter größer und läßt sich aus den Spektren zu 7 MHz ermitteln. Bei den einfachen KW ist E beim TSCHITSCHIBABINSchen KW 16d zu 14 MHz ermittelt worden, beim entsprechenden MÜLLERSchen KW 24d ist E wieder klein gegen die Linienbreite und nur zu ≤ 6 MHz abgeschätzt worden. Dieser augenscheinliche Widerspruch läßt sich folgendermaßen erklären: Der E-Parameter läßt Rückschlüsse über die Molekelgeometrie zu. Beim TSCHITSCHIBABINSchen KW erwartet man, daß E bei Senkrechtstellung der zentralen Phenylringe klein oder gleich Null wird und bei planarer Anordnung am größten ist. Aus Röntgenstrukturanalysen und UV-Messungen hat sich ergeben, daß kristallines Biphenyl planar⁷⁵⁾ ist, während im Dampfzustand und in Lösung verdrehte Moleküle vorhanden sind. So konnte H.SUZUKI⁷⁶⁾ durch Vergleich der UV-Absorptionen mit den Ergebnissen der LCAO MO-Rechnungen für Biphenyl in Lösung einen Verdrehungswinkel von $\sim 20^\circ$ und im Gaszustand von $\sim 40^\circ$ feststellen. Auf den TSCHITSCHIBABINSchen KW angewandt bedeutet dies, daß der KW in flüssiger Phase bzw. auch noch in der Glasmatrix mit verdrehten Phenylen bezüglich seiner zentralen Biphenylylenbrücke vorliegt, während in Proben des festen kristallinen KW nur fast planare Moleküle vorhanden sind. Die D- und E-Parameter des TSCHITSCHIBABINSchen KW 16d sind aus Messungen des kristallinen KW erhalten worden und liefern somit ein relativ großes E. Die Messungen an 17d, 24d und 25d sind in Glasmatrix durchgeführt worden, und E wird somit kleiner wegen der stärkeren Verdrehung der Brückenphenyle. Könnte man den TSCHITSCHIBABINSchen KW ebenfalls in Glasmatrix spektroskopieren, so sollte man daher eine Verkleinerung des E-Wertes erhalten. Aus der Zunahme von E beim Übergang von 17d zu 25d läßt sich weiter schließen, daß die KW mit Terphenylylenbrücke Moleküle niedrigerer Symmetrie sind als die KW mit Biphenylylenbrücke, denn bei Äquivalenz der X- und Y-Achse eines Moleküls wird E gleich Null. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß bei der Untersuchung des festen TSCHITSCHIBABINSchen KW Tripletmoleküle mit der planaren

p-chinoiden Struktur des Singulettgrundzustandes spektroskopiert worden sind, während bei Messungen in Glasmatrix Zweispinsysteme mit der dem Triplettzustand eigenen stärker verdrillten Struktur erfaßt werden.

Durch die Einführung o-ständiger Methyl- oder Halogengruppen an der Biphenylylenbrücke erfolgt eine stärkere Verdrillung der Molekel und somit Erschwerung des chinoiden Valenzausgleichs. Die Spindichteschwerpunkte werden vom Molekülschwerpunkt aus weiter nach außen verlagert, was sich in einer Verkleinerung von D bemerkbar macht. So nimmt D durch die erzwungene Verdrillung bei dem tetramethylsubstituierten Phenylhomologen des TSCHITSCHIBABINSchen KW 21d von 295 MHz auf 173 MHz ab. H.SUZUKI⁷⁷⁾ gibt aus analogen Betrachtungen wie beim Biphenyl für den Verdrillungswinkel von Dimesitylen in Lösung $\sim 90^\circ$ an. Er konnte keine π - π -Wechselwirkung zwischen den beiden Phenylringen mehr feststellen, und im UV-Spektrum erfolgt Absorption mit gleichem λ wie bei Mesitylen, nur jetzt mit verdoppelter Extinktion. Bei dem entsprechenden Dimethylderivat erhielt er einen Verdrillungswinkel von $\sim 70^\circ$. Die bei dem dimethylsubstituierten Phenylhomologen des TSCHITSCHIBABINSchen KW 20d geringere Abnahme auf 179 MHz deutet auf einen kleineren Verdrillungsgrad hin. Der geringe Unterschied der D-Werte von 20d und 21d ($\Delta D = 6$ MHz) zeigt jedoch deutlich, daß bereits zwei o-ständige Methylgruppen zu einer fast senkrechten Orientierung der Phenylringe der zentralen Biphenylylenbrücke führen, und der Verdrillungswinkel ist bei 20d eindeutig größer als 70° , was für o,o'-Dimethylbiphenyl erhalten worden war.



Die EPR-Pulverspektren von 20d und 21d sind in den Abbn. 8 und 9 wiedergegeben. Erwartungsgemäß ist E wieder klein gegen die Linienbreite und läßt sich spektroskopisch nicht bestimmen. Das starke H_O -Signal wird den durch Sekundärreaktionen aus dem thermisch anregbaren Triplettzustand entstandenen Folgeprodukten zugeordnet.

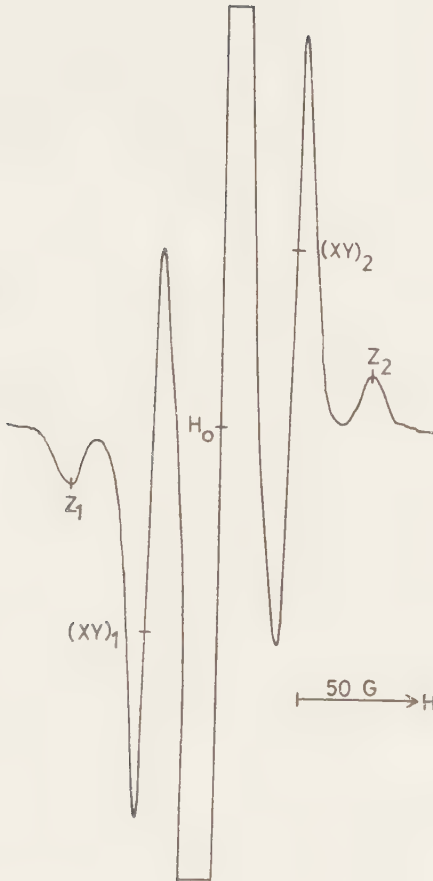


Abb. 8: EPR-Pulverspektrum von 20d in Toluol bei 155° K;

$H_{Z_1} = 3171,2 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3297,8 \text{ G}$, $H_{(xy)_1} = 3204,3 \text{ G}$,

$H_{(xy)_2} = 3266,7 \text{ G}$, $H_0 = 3234,8 \text{ G}$

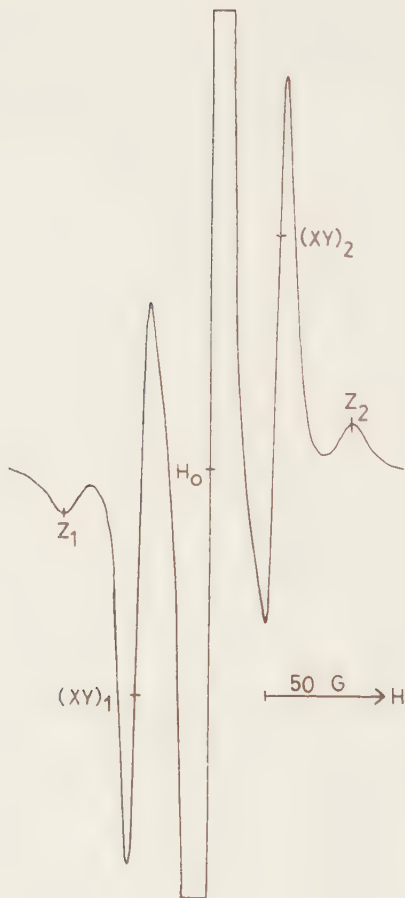
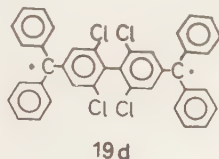


Abb. 9: EPR-Pulverspektrum von 21d in Toluol bei 155° K;

$H_{Z_1} = 3195,7 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3318,8 \text{ G}$, $H_{(xy)_1} = 3226,7 \text{ G}$,

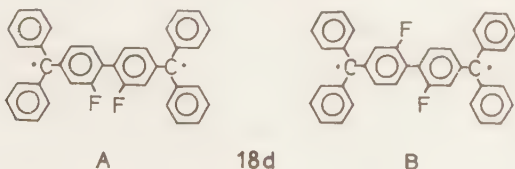
$H_{(xy)_2} = 3287,3 \text{ G}$, $H_O = 3257,1 \text{ G}$

Das 2,2',6,6'-Tetrachlorderivat 19d ist von R.SARTORIUS und H.D.BRAUER¹⁰⁾ untersucht worden. Auch hier erfolgt durch die stärkere Verdrillung eine Abnahme von D im Vergleich zum TSCHITSCHIBABINSchen KW von 404 MHz auf 216 MHz.



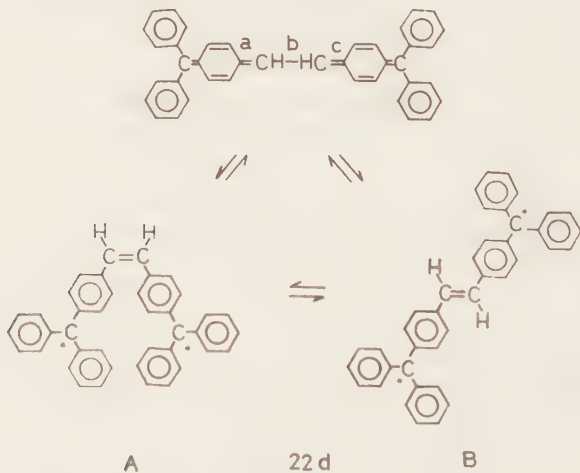
Die Autoren beobachteten jedoch noch eine merkliche Wechselwirkung zwischen den beiden Molekelhälften, was sie durch eine Verdrillung $< 90^\circ$ erklären (Vergleich der Absorptionsbanden im UV/VIS-Spektrum des Zweispinsystems mit dem entsprechenden hälftigen Monoradikal). Als Ursache dafür ist der Gewinn an Mesomerieenergie bei einer möglichst planaren Anordnung der Molekelhälften genannt. Die Energiedifferenz zwischen dem Singulettgrundzustand und dem niedrigsten Triplettzustand wird mit $\Delta E = 1,0 \pm 0,3$ kcal/Mol angegeben. Diese durch die Verdrillung bedingte geringere Energiedifferenz - beim TSCHITSCHIBABINSchen KW betrug sie $\Delta E = 5,5 \pm 1,0$ kcal/Mol - zeigt wieder die Verminderung der Stabilität des Singulettgrundzustandes, denn dieser wird ja durch eine planare Struktur stabilisiert.

Die gleichen Autoren haben auch das 2,2'-Difluor-Derivat des TSCHITSCHIBABINSchen KW 18d³⁰⁾ untersucht. Wegen der Hinderung der freien Drehbarkeit um die zentrale Phenyl-Phenyl-Bindung konnte die Existenz einer cis- (A) und einer trans-Form (B) sichergestellt werden mit $D = 177$ MHz und $E = 17$ MHz für die cis-Form mit stärkerer Verdrillung und $D = 227$ MHz und $E = 19$ MHz für die trans-Form.



Für die Singulett-Triplett-Aufspaltung ergab sich $\Delta E = 1,1 \pm 0,3$ kcal/Mol. Ein Vergleich der E-Werte von $16d^{+)}$, $18d^{+)}$ und $19d$ zeigt, daß E wegen der wachsenden Verdrillung erwartungsgemäß von 36 MHz über 17 bzw. 19 MHz auf 9 MHz abnimmt. Eine Betrachtung der Veränderung der D-Parameter zeigt eine Abnahme von 395 MHz über 177 bzw. 227 MHz auf 216 MHz. Die cis-Form von $18d$ ergibt einen deutlich zu kleinen D-Parameter. Dieses zeigt, daß die Größe von D auch von der Natur und der Zahl der Substituenten abhängig ist und die magnetische Dipolkopplung beeinflusst. Bei den methylsubstituierten Derivaten ist eine geringere Beeinflussung der magnetischen Wechselwirkung der beiden Elektronen zu erwarten, denn Methylgruppen wirken sich vor allem nur durch eine Verdrillung der Molekel aus, während Halogensubstituenten auch noch auf Grund ihrer induktiven Effekte wirken.

Beim WITTIGschen KW $22d$, für den ebenso wie für den TSCHITSCHIBABINSchen KW ein valenztautomerer Gleichgewicht zwischen der diamagnetischen Singulettstruktur und dem

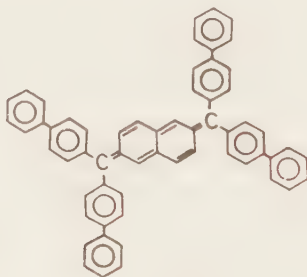


^{+)Bei $16d$ und $18d$ wurden die Derivate mit deuterierten Phenylflügeln betrachtet.}

paramagnetischen thermisch anregbaren Triplettzustand besteht, konnten H.D.BRAUER und E.A.REINSCH⁷¹⁾ ebenfalls die Existenz einer cis- (A) und trans-Form (B) nachweisen, mit $D = 541$ MHz und $E = 59$ MHz für die cis-Form und $D = 401$ MHz und $E = 20$ MHz für die trans-Verbindung. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand von Intensitätsbetrachtungen (trans-Form ist energetisch begünstigt) und den aus D berechneten Abständen der Spindichteschwerpunkte analog zu 18d (größeres D bzw. kleineres r für die cis-Form bei 22d, kleineres D bzw. größeres r bei 18d wegen stärkerer Molekelverdrillung).

Für die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-niveau von planarem 22d ermittelten die Autoren $\Delta E = 6,6 \pm 1,6$ kcal/Mol. Ein Vergleich mit dem Bindungssystem des TSCHITSCHIBABINSchen KW ($D = 404$ MHz) zeigt, daß durch Verlängerung der Brücke durch die Äthylengruppe bei der trans-Form des WITTIGschen KW eine Vergrößerung von r , und somit ein geringeres D resultieren müßte. Experimentell ergeben sich aber fast identische D -Parameter. Da bei beiden Molekülen jeweils die Festkörper spektroskopiert wurden, also fast planare Moleküle vorliegen, kann beim WITTIGschen KW im Triplettzustand kaum eine Verdrillung um die beiden exocyclischen Bindungen a und c erfolgen, denn diese Verdrillung würde D noch weiter verkleinern (vgl. 16d/19d, 17d/21d). Eine Verdrillung um die zentrale Bindung b kommt kaum in Betracht, da diese Bindung ja im Triplettzustand eine noch höhere Bindungsordnung als im Grundzustand aufweist. Da nun aber Triplettmoleküle mit der Struktur des Singulettgrundzustandes spektroskopiert worden sind (vgl. 16d) und im Singulettzustand eine Verdrillung um die Bindungsachsen a und c wegen ihres Doppelbindungscharakters nur schwer erfolgen kann, erklärt sich so die fast planare Struktur von 22d bezüglich der zentralen Stilbenbrücke. Beim WITTIGschen KW 22d muß die Brücke folglich noch weniger verdrillt sein als beim TSCHITSCHIBABINSchen KW 16d. Für diese Interpretation sprechen auch die großen F -Werte von 22d mit $E = 59$ MHz für die cis- und $E = 20$ MHz für die trans-Form (16d: $E = 14$ MHz).

Von 29d mit 2,6-disubstituierter Naphthylenbrücke konnte bisher kein thermisch anregbarer Triplettzustand nachgewiesen werden. Das Gleichgewicht zwischen der diamagnetischen und paramagnetischen Form ist somit weitgehend zugunsten des Singulettgrundzustandes verschoben. Es konnte wie bei 8d und 9d mit p-disubstituierter Phenylenbrücke stets nur ein schwaches Dublettsignal erhalten werden, das von Monoradikalen oder sich davon ableitenden polymeren Biradikalen herühren dürfte. Die Existenz eines thermisch anregbaren Triplettzustandes kann nicht ganz ausgeschlossen werden, wenn die Moleküle sofort in Folgereaktionen weiterreagieren und die geringe Konzentration an Tripletttradirakalen sich spektroskopisch nicht mehr nachweisen läßt. Die intensive Farbe dieser Radikallösungen rührt folglich von den Molekülen mit chinoiden Valenzstrukturen her.



29d

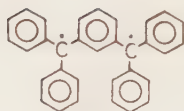
Bisher sind nur Molekeltypen betrachtet worden, für die klassische p-chinoide Strukturen aufgestellt werden können, bzw. wo je nach Substitution oder Verdrehung der zentralen Brücke das Gleichgewicht mehr oder weniger weitgehend auf der Seite des Singulettgrundzustandes lag und der Triplettzustand thermisch angeregt werden konnte (16d-22d, 24d, 25d), ferner diejenigen Molekeltypen mit Singulettgrundzustand und thermisch nicht anregbarem Triplettzustand (7d-9d, 29d). Der bei dem Tetrachlorderivat des TSCHITSCHIBABINSchen KW 19d experimentell bestätigte Singulettgrundzustand kann auch für die methylysubstituierten Phenylhomologen 20d und 21d als gesichert

angesehen werden, denn erst bei einer Verdrillung der zentralen Phenyle von 90° liegt nach der Hundschen Regel der Triplettgrundzustand vor. Bei 20d und 21d ist im Vergleich zu 19d zwar mit einer etwas größeren Verdrillung zu rechnen, denn der Raumbedarf einer Methylgruppe ist zweifellos größer als der eines Chloratoms, wie ein Vergleich der van der Waals-Radien zeigt. Aus Kalottenmodellen geht jedoch eindeutig hervor, daß in allen Fällen ohne sterische Hinderung noch eine leichte Verdrillung, d.h. Abweichung von der Senkrechtstellung der zentralen Phenyle, möglich ist.

Ein Vergleich der aus D berechneten Abstände der Spindichteschwerpunkte mit den aus Molekelmodellen gemessenen Abständen der zentralen C-Atome (vgl. Tab. 2) zeigt, daß die Spindichteschwerpunkte alle stets auf der Verbindungslinie der zentralen C-Atome über diese C-Atome hinaus auf den Molekülschwerpunkt zu verschoben sind. Das gilt auch für die KW mit stark verdrillter Brücke und weist auf eine wenn auch geringe Konjugation (p-chinoide Grenzstrukturen) zwischen den Molekelhälften hin und spricht für den Singulettgrundzustand dieser Molekel.

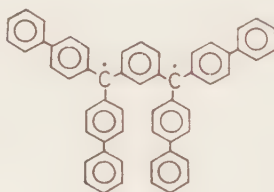
Als nächstes sollen die Radikale mit Triplettgrundzustand betrachtet werden, die sich von den SCHLENKschen KW ableiten, wo sich aus Gründen der Molekelsymmetrie kein Singulettgrundzustand ausbilden kann.

Der SCHLENKsche KW 4d ist von zwei Autorengruppen untersucht worden. G.R.LUCKHURST, G.F.PEDULLI und M.TIECCO⁶³⁾ geben für $D = 192$ MHz und $E = 17$ MHz an. Für die HFS-Aufspaltung in Lösung machen sie Monoradikale verantwortlich, die durch Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel durch die Triplettmoleküle entstanden sind oder polymere Biradikale, wie es auch schon für den TSCHITSCHIBABINSchen KW diskutiert worden ist. G.KOTHE, K.H.DENKEL und W.SÜMMERMANN⁸⁾ geben $D = 237$ MHz und $E \leq 15$ MHz an.



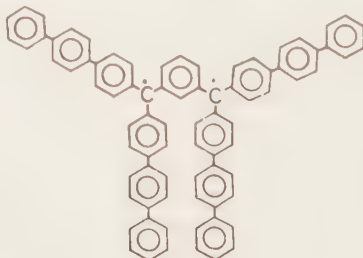
4d

Beim entsprechenden Phenylhomologen 5d wurden die Nullfeldparameter zu $D = 186$ MHz und $E = 18$ MHz bestimmt. Die Abnahme von D ist hier wieder auf die zusätzliche Delokalisation der ungepaarten Elektronen zurückzuführen.



5d

Beim Übergang zu 6d mit Terphenylylflügeln läßt sich nur eine geringe Änderung auf $D = 190$ MHz und $E = 13$ MHz feststellen. Durch die Einführung weiterer p-ständiger Phenyle werden also weder die thermische Stabilität noch die magnetischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst. Es konnten sogar von 6d nie Spektren vergleichbaren kleinen Verhältnisses der Dublett-Triplett-Signalamplituden wie bei 5d erzielt werden.



6d

Die EPR-Glasspektren von 5d und 6d sind in den Abbn. 10 und 11 wiedergegeben.

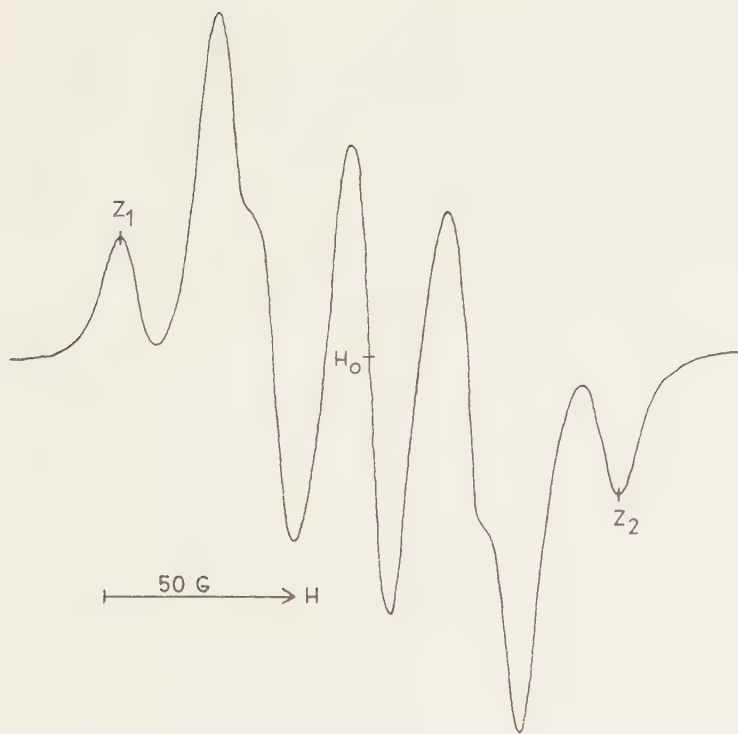


Abb. 10: EPR-Pulverspektrum von 5d in Toluol bei 155° C;

$H_{Z_1} = 3193,3 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3324,4 \text{ G}$, $H_0 = 3259,6 \text{ G}$

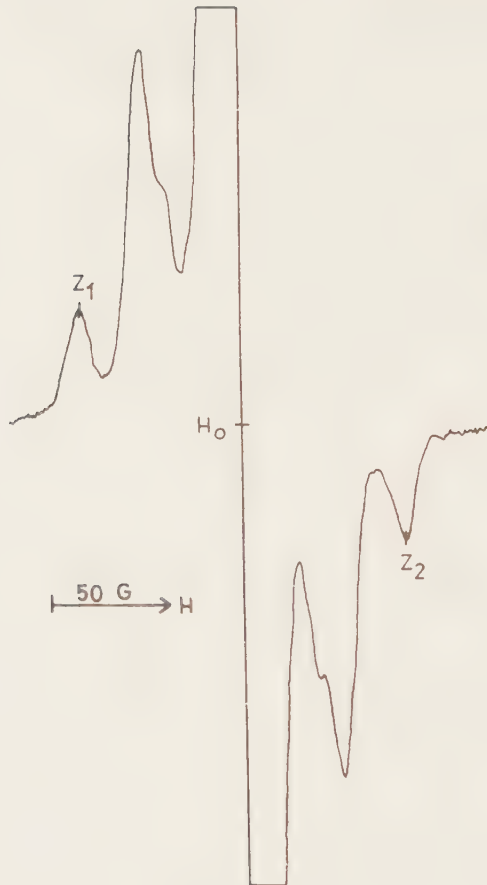
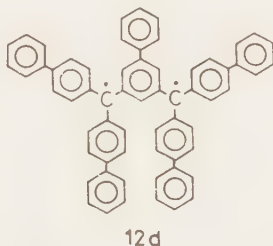


Abb. 11: EPR-Pulverspektrum von 6d in Toluol bei 155° K;
 $H_{Z_1} = 3191,3 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3328,1 \text{ G}$, $H_0 = 3260,0 \text{ G}$

Die Einführung eines m-ständigen Phenylringes an der Brücke von 5d - Übergang zu 12d - bewirkt ebenfalls nur eine sehr geringe Vergrößerung auf $D = 192$ MHz mit $E = 17$ MHz, d.h. die Spindichteschwerpunkte rücken nur wenig zusammen. Das erklärt sich aus der Nichtexistenz n-chinoider Strukturen, und die zusätzliche Phenylsubstitution bei 12d kann sich auf eine weitere Delokalisierung der Radikalelektronen kaum auswirken. Eine X/Y-Aufspaltung macht sich bei den KW 4d-6d und 12d nur durch eine Schulter am X/Y-Signal bemerkbar. Die Werte für E lassen sich daher nur relativ ungenau ermitteln. Abb. 12 gibt das EPR-Glanspektrum von 12d wieder.



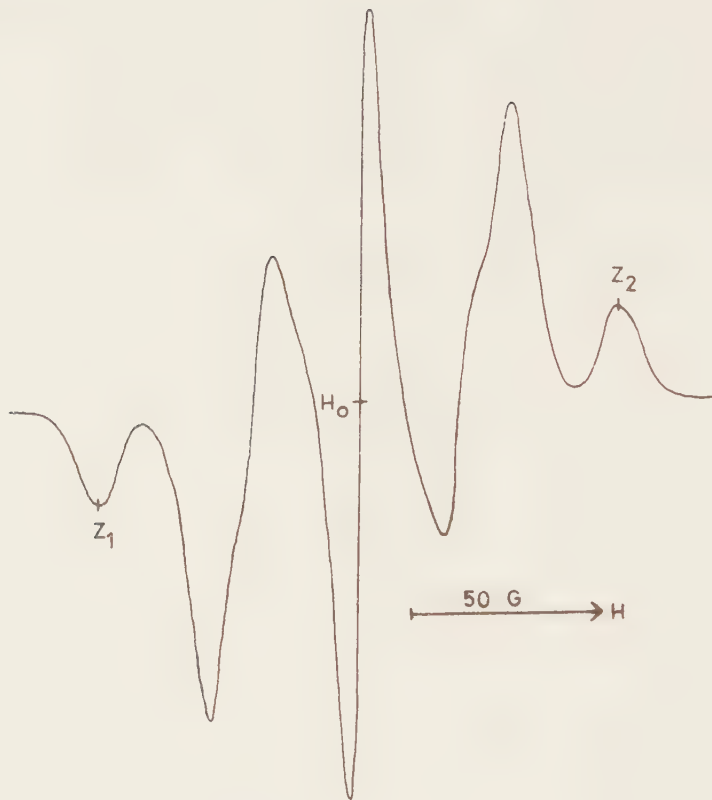
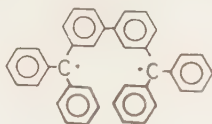


Abb. 12: EPR-Pulverspektrum von 12d in Toluol bei 155° K ;

$H_{Z_1} = 3193,2 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3331,7 \text{ G}$, $H_0 = 3262,6 \text{ G}$

Der SCHLENKsche KW 13d ist von R.SCHMIDT und H.D.PRAUER⁹⁾ untersucht worden. Für die Singulett-Triplett-Energiedifferenz geben die Autoren $\Delta E = -0,30 \pm 0,15$ kcal/Mol an. Der Triplettgrundzustand ist somit nachgewiesen. Für die Nullfeldparameter wird $D = 147$ MHz und $E \leq 9$ MHz erhalten.



13d

Für 14d mit Biphenylylflügeln ergibt sich erwartungsgemäß eine Verkleinerung auf $D = 126$ MHz. E ist klein gegen die Linienbreite und läßt sich nicht bestimmen. Wenn die unterkühlte Matrix z.B. durch Erschütterung erstarrt, macht sich das in einer deutlichen Linienverbreiterung bemerkbar, weil durch das Ausfrieren des Lösungsmittels die Radikalkonzentration lokal stark zunimmt. Das EPR-Spektrum von 14d in unterkühlter glasartiger und in eingefrorener Matrix ist in Abb. 13 wiedergegeben.

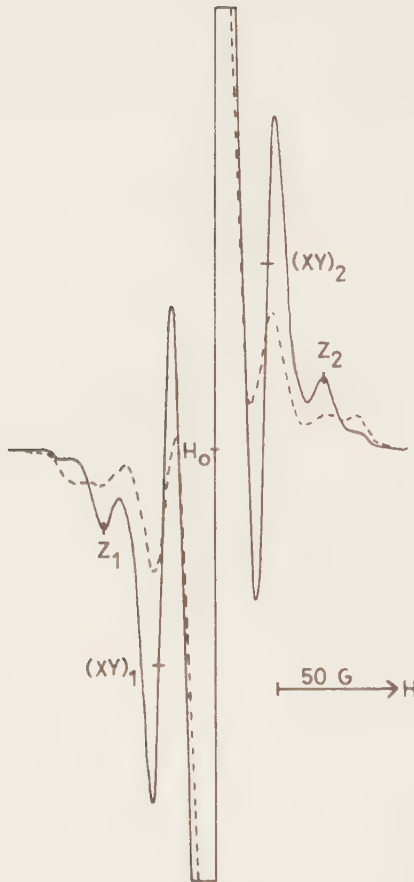
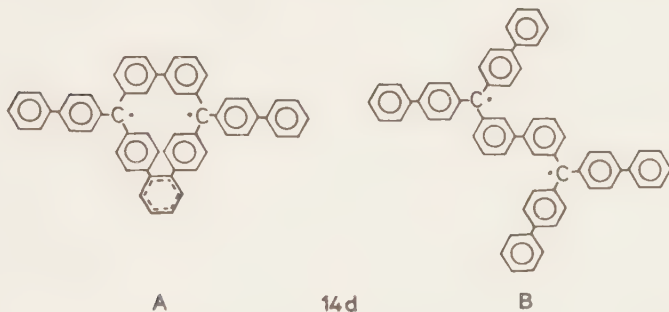


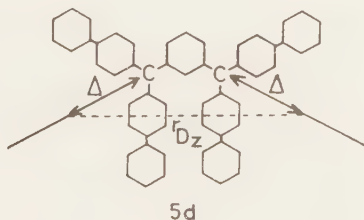
Abb. 13: EPR-Pulverspektrum von 14d in Toluol bei 155° K in unterkühlter Matrix, gestrichelte Darstellung in eingefrorener Matrix unter gleichen Aufnahmebedingungen;

$$H_{z_1} = 3184,8 \text{ G}, H_{z_2} = 3279,0 \text{ G}, H_{(xy)_1} = 3208,9 \text{ G}, \\ H_{(xy)_2} = 3254,8 \text{ G}, H_0 = 3232,2 \text{ G}$$

14d kann in einer cisoiden (A) oder transoiden Konformation (B) vorliegen, wobei aus sterischen Gründen die transoide Struktur vorzuziehen sein dürfte. Jedoch könnte eine tordierte cisoid Konformation durch eine mögliche Wechselwirkung der π -Systeme der äußeren Phenylringe stabilisiert werden. EPR-spektroskopisch ließ sich nur eine Vorzugskonformation nachweisen.



Die Spindichteschwerpunkte sind dabei zweifellos nicht auf den zentralen C-Atomen wegen der Biphenylylflügel lokalisiert, sondern auf den Brückenphenyl-C-Atom/Zentral-C-Atom Verbindungslinien über die zentralen C-Atome hinaus vom Molekülschwerpunkt aus nach außen verschoben. Unter der Voraussetzung einer ähnlichen Elektronenverteilung kann man das eben gedachte Phenylhomologe des SCHLENKschen KW 5d als Eichsubstanz betrachten, und aus dem gemessenen D_z lassen sich die Spindichteschwerpunkte bei 5d auf den Verbindungslinien festlegen.

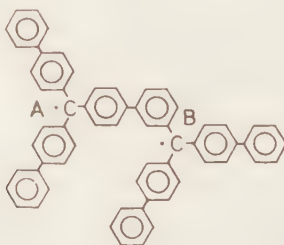


Eine Übertragung dieses Modells auf 14d mit 3,3'-disubstituierter Biphenylylenbrücke, d.h. eine Festlegung der Spindichte-

schwerpunkte bei 14d durch Übertragung der bei 5d gemessenen Verschiebung der Spindichteschwerpunkte Δ am Molekelmodell von 14d (vgl. Tab. 2, Fußnote a), ergibt bei cisoider Struktur einen Abstand der Spindichteschwerpunkte von 2,5 Å. Das ist der gleiche Wert, der sich experimentell aus D_z ergibt. 14d liegt somit wahrscheinlich in der tordierten cisoiden Konformation A vor. Bei transoider Struktur B würde sich aus dem Molekelmodell ein Abstand von 11,4 Å ergeben (Fehlergrenze: $\pm 0,1$ Å).

Eine entsprechende Betrachtung für den SCHLENKschen KW 13d (mit 4d als Eichsubstanz bei Verwendung des Mittelwertes für D aus l.c.⁸⁾⁶³⁾) liefert für die cisoider Struktur 8,4 Å und die transoider Struktur 11,1 Å. Experimentell wurde aus D_z ein Abstand der Spindichteschwerpunkte von 8,1 Å erhalten. Somit dürfte 13d auch in einer tordierten cisoiden Konformation vorliegen. Daß die Spindichteschwerpunkte bei diesen einfachen KW mit Phenylflügeln nicht auf den zentralen C-Atomen lokalisiert sind, sondern auch wie bei den KW mit Biphenylflügeln nach außen verschoben sind, zeigt ein Vergleich der aus den Modellen ermittelten Abstände der zentralen C-Atome mit den experimentellen Daten, vgl. Tab. 2.

15d mit unsymmetrisch 3,4'-disubstituierter Biphenylylenbrücke kann formal als "Kreuzung" zwischen den SCHLENK- und TSCHITSCHIBABIN-analogen KW 14d und 17d betrachtet werden. Es lassen sich keine klassischen p-chinoiden Strukturen aufstellen, und



15d

15d dürfte somit einen Triplettgrundzustand haben. Erwartungsgemäß liegt der Nullfeldparameter mit $D = 168$ MHz zwischen den für 14d und 17d erhaltenen Werten. Das X/Y-Signal ist schwach aufgespalten, und E läßt sich zu $E = 8$ MHz bestimmen. Aus der Molekelsymmetrie kann man schließen, daß die Spindichte der ungepaarten Elektronen am Zentrum B größer ist als bei A. Abb. 14 gibt das entsprechende Glasspektrum wieder.

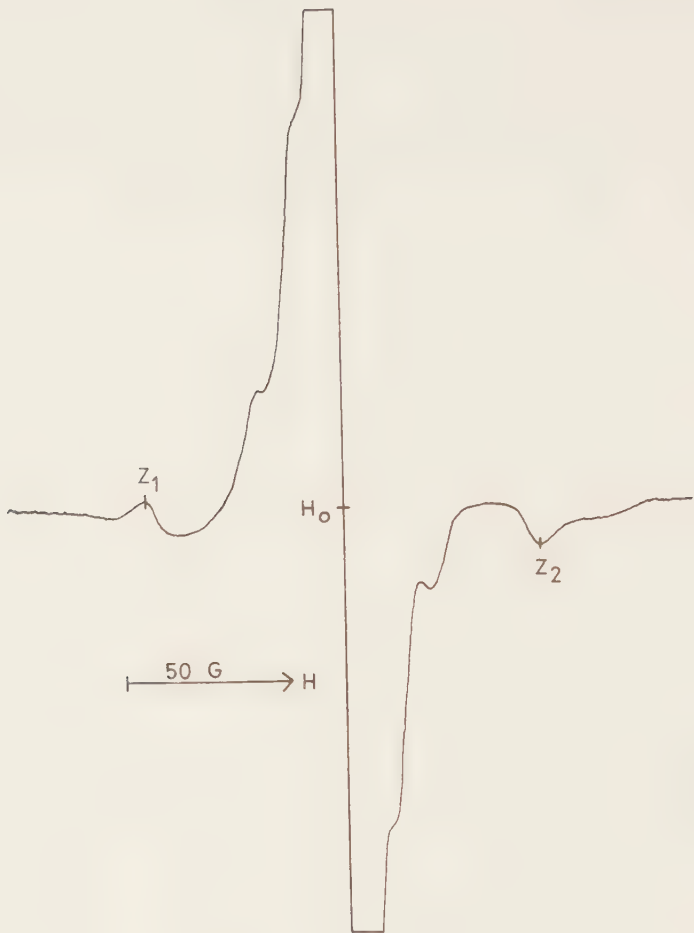
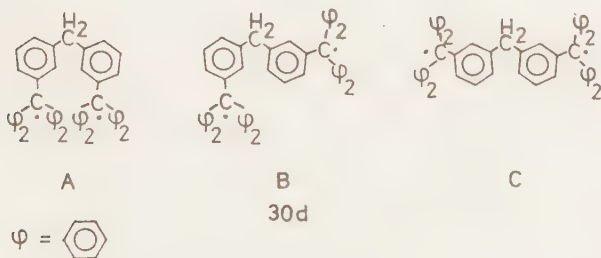


Abb. 14: EPR-Pulverspektrum von 15d in Toluol bei 155° K;
 $H_{Z_1} = 3196,7$ G, $H_{Z_2} = 3315,6$ G, $H_0 = 3257,4$ G

Als nächstes sollen Biradikale diskutiert werden, bei der die Konjugation in der Brücke durch sp^3 -hybridisierte Zentren ausgeschlossen ist und sich wegen der Molekelsymmetrie wie bei den SCHLENKschen KW kein Singulettgrundzustand ausbilden kann. Für 30d bis 33d konnten Triplettgrundzustände nachgewiesen werden. Die genannten KW verhalten sich also trotz der zu erwartenden großen Abstände der Spindichteschwerpunkte nicht wie verdoppelte Monoradikale.

Für 30d sind drei Vorzugskonformationen möglich. Spektrosko-



pisch ließ sich nur eine Konformation nachweisen, für die $D = 170$ MHz und $E = 1$ MHz bestimmt wurden. Wenn man bei diesen in der Brücke durch sp^3 -hybridisierte C-Atome substituierten Biradikalen die beiden zentralen C-Atome näherungsweise als Spindichteschwerpunkte ansieht, so ergeben sich für die Abstände der zentralen C-Atome aus Molekelmodellen: $A = 4,2$ Å, $B = 8,2$ Å, $C = 10,0$ Å. Eine Winkelaufweitung des Tetraederwinkels von $109,5^\circ$ auf 120° ändert das Ergebnis nur geringfügig. Experimentell ergibt sich aus D ein Abstand von $7,7$ Å. Wegen der vielen möglichen Konformationen und Verdrillungen ist eine Strukturzuordnung relativ schwierig. Das Ergebnis läßt sich daher nur so interpretieren, daß die wahre Molekelstruktur der Konformation B am ehesten entsprechen kann. Das EPR-Spektrum ist in Abb. 15 wiedergegeben.

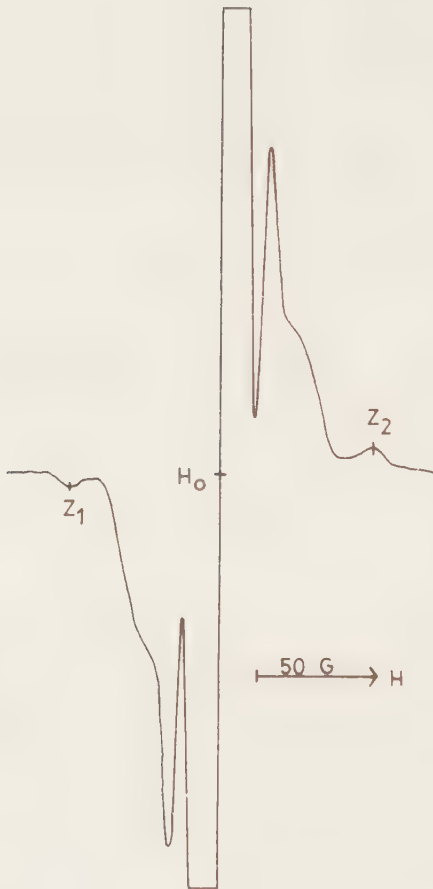
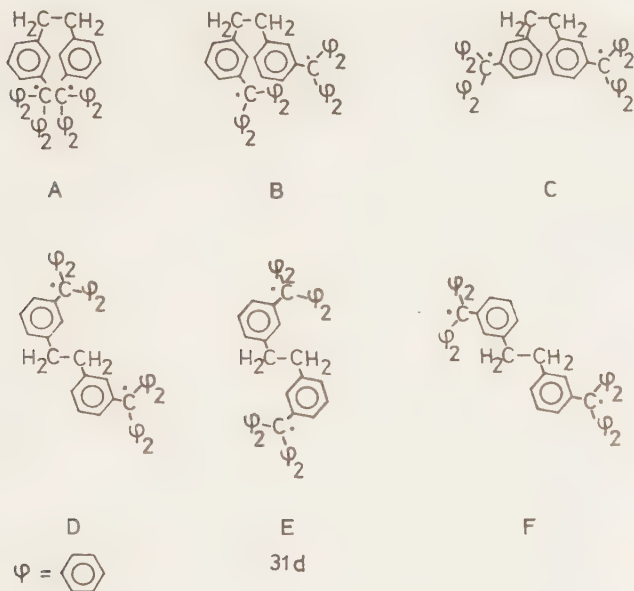


Abb. 15: EPR-Pulverspektrum von 30d in Toluol bei 155° K;

$H_{Z_1} = 3195,7 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3322,9 \text{ G}$, $H_0 = 3259,3 \text{ G}$

Bei 31d sind durch die mobile $(\text{CH}_2)_2$ -Kette sechs Vorzugskonformationen denkbar. Eine Analyse des EPR-Spektrums



zeigt unterschiedliche Konformere an. Es ergeben sich zwei Triplettenspektren, deren einzelne Linienpaare sich eindeutig zuordnen lassen. So muß der Abstand zweier korrespondierender Z-Linien ca. doppelt so groß sein wie der entsprechende X/Y-Komponenten. Erwartungsgemäß sollte die transoide Konformation F am stabilsten sein. So lassen sich auch die vier Triplettensignale (X/Y nicht aufgelöst) mit der größeren Intensität und kleineren Gesamtaufspaltung diesem Isomeren zuordnen. Der Nullfeldparameter errechnet sich zu $D = 61 \text{ MHz}$. Für die Abstände der Spindichteschwerpunkte ergibt sich experimentell $11,0 \text{ \AA}$ und aus dem Molekelmodell für den Abstand der zentralen C-Atome für Struktur F $11,3 \text{ \AA}$. Eine Strukturzuordnung der Moleküle, die das zweite Triplett mit der größeren Aufspaltung von $D = 164 \text{ MHz}$ hervorrufen, kann nicht ohne weiteres erfolgen wegen der zweifellos auftretenden Molekelverdrillung. Ein Vergleich der Abstände der Spindichteschwer-

punkte zeigt, daß die cisoiden Konformationen A und B wegen des zu kleinen Abstandes ausscheiden (exp. 7,8 Å; A = 0,4 Å, B = 4,6 Å). Die Struktur kommt daher den Konformationen C, D oder E am nächsten (C = 9,1 Å, D = 9,4 Å, E = 10,0 Å), wobei C am besten mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Das EPR-Glasspektrum von 31d ist in Abb. 16 wiedergegeben.

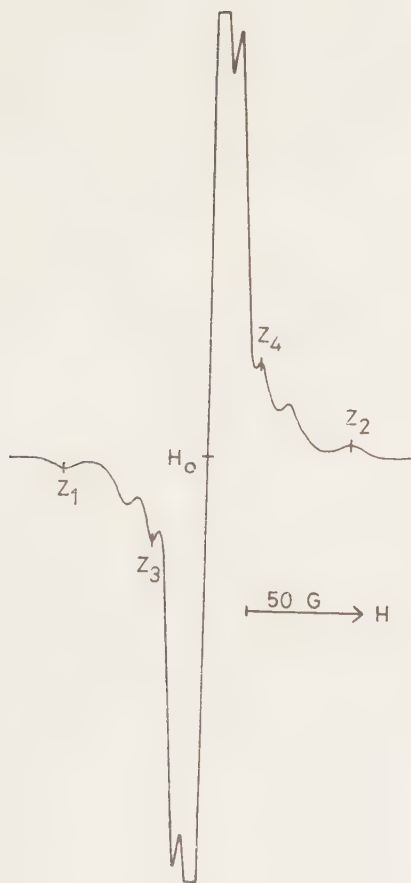
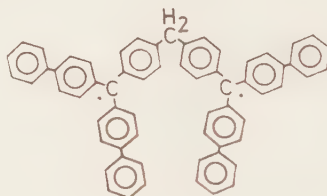


Abb. 16: EPR-Pulverspektrum von 31d in Toluol bei 155° K ;

$H_{Z_1} = 3175,2 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3294,7 \text{ G}$, $H_{Z_3} = 3211,7 \text{ G}$,

$H_{Z_4} = 3256,5 \text{ G}$, $H_O = 3234,0 \text{ G}$

Bei 32d existiert nur eine Vorzugskonformation. In den Abb. 17 und 18 sind zwei EPR-Glasspektren von 32d abgebildet. Das Spektrum 1 in Abb. 17 ist in stark verdünnter Lösung in einer abgeschlossenen Glasapparatur ("Spinne") erhalten worden, das Spektrum 2 in Abb. 18 in Quarzküvetten unter Stickstoff bei größeren Konzentrationen. Bei 2 ist eine weitere Schulter zu beobachten, und die Zuordnung der Signale zu den H_x -, H_y - und H_z -Resonanzstellen ist daher nicht vollkommen eindeutig.



32d

Bei 1 können die Signale A/A' einer gemeinsamen X/Y-Komponente zugeordnet werden und B/B' den Z-Komponenten. Für den Abstand von A/A' ergibt sich 103 MHz und für B/B' 166 MHz, und somit $D_z = 83$ MHz und $D_{xy} = 103$ MHz. Da zur Bestimmung von D_{xy} die Maxima der Resonanzkurven genommen worden waren und die Korrektur zur exakten Ermittlung der Resonanzstellen (vgl. 3.2.6.) nicht angebracht werden konnte, weil das Signal nicht über die Ebene durch den Spektrenschwerpunkt durchschwingt, fällt der Wert für D_{xy} erwartungsgemäß zu hoch aus. Bei 2 kann man A/A' den X-, B/B' den Y- und C/C' den Z-Komponenten zuordnen. Hier ergibt sich aus dem Abstand von C/C' mit 218 MHz $D_z = 109$ MHz. Die Abstände der A/A'- und B/B'-Resonanzen sind die gleichen wie bei 1. Aus dem arithmetischen Mittel der Abstände von A/A' und B/B' ($A/A' = D - 3E$, $B/B' = D + 3E$) ergibt sich D_{xy} zu 135 MHz. Dieser Wert muß etwas zu hoch sein, da für A/A' die erwähnte Korrektur nicht angebracht werden konnte. Aus der Korrelation der Differenzen für D aus D_z und D_{xy} mit ≤ 20 MHz bei 1 und ≤ 26 MHz bei 2 zeigt sich, daß eine Zuordnung der Signale nach 1 sinnvoller erscheint. Bei 2 würde sich aus B/B' der E-Parameter zu $E = 19$ MHz ergeben. Dieser

Wert ist extrem hoch, wie ein Vergleich mit 30d, 31d und 33d zeigt, die ebenfalls durch sp^3 -hybridisierte Zentren substituiert sind. Dort war $E \sim 1$ MHz bzw. klein gegen die Linienbreite. Diese Tatsache spricht ebenfalls für eine Zuordnung der Signale nach 1, denn bei diesen KW ist wegen der Molekelsymmetrie stets mit mehreren stärker verdrillten Konformationen, und so mit einem größeren E zu rechnen als bei 32d. Bei B/B' als Z-Komponente ergibt sich ein Abstand der Spindichteschwerpunkte von $9,8 \text{ \AA}$. Der Abstand der zentralen C-Atome beträgt $9,5 \text{ \AA}$. Dieses Verhältnis wird auch erwartet, denn wie aus der Molekelsymmetrie ersichtlich, sollte sich eine Verschiebung der Spindichteschwerpunkte über die zentralen C-Atome hinaus vom Molekülschwerpunkt weg ergeben. Bei C/C' als Z-Komponente wäre der entsprechende Abstand $9,0 \text{ \AA}$, also eine entgegengesetzte Verschiebung. Trotz der relativ großen Intensität der B/B'-Signale im Vergleich zu den A/A'-Signalen werden daher die A/A'-Absorptionen gemeinsamen X/Y-Komponenten und die B/B'-Absorptionen den Z-Komponenten zugeordnet. Die C/C'-Absorptionssignale können nicht von einer intermolekularen Kopplung stammen, denn hier werden D-Parameter in der Größenordnung von ~ 290 MHz erwartet, vgl. 4.4.4.2. Möglich wäre z.B., daß die C/C'-Signale durch ein zweites Biradikal mit anderer Verdrillung oder Verkleinerung des Tetraederwinkels hervorgerufen werden, denn dadurch wird der Abstand der Spindichteschwerpunkte verkleinert, und D somit vergrößert.

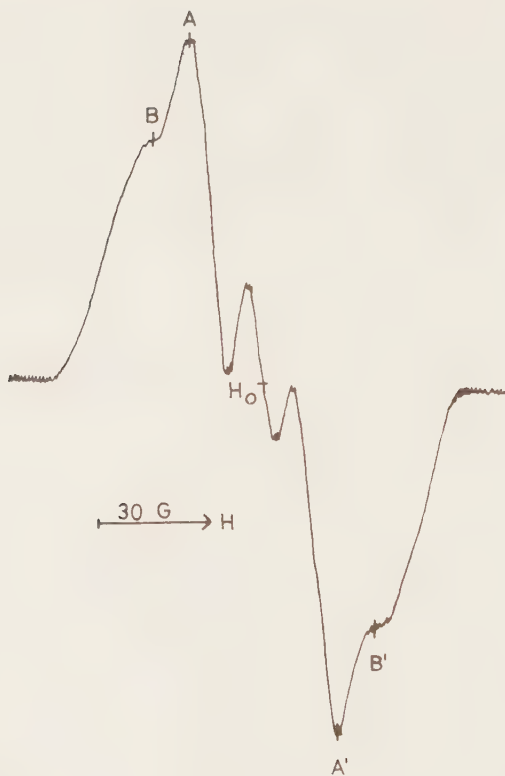
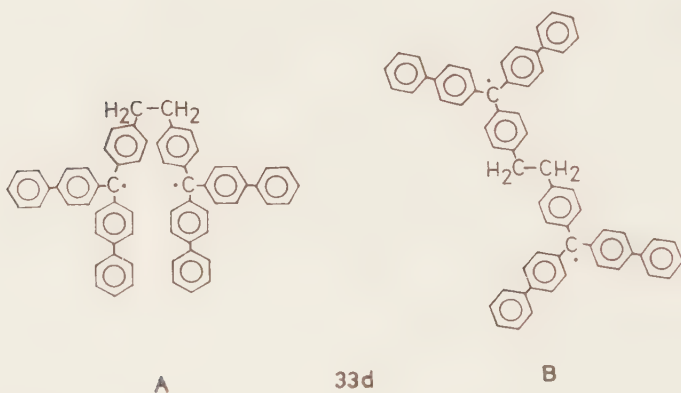


Abb. 17: EPR-Pulverspektrum von 32d in Toluol bei 155° K -
Spektrum 1; A = 3255,4 G, A' = 3292,4 G, B = 3242,1 G,
B' = 3302,8 G, H_O = 3272,7 G



Abb. 18: EPR-Pulverspektrum von 32d in Toluol bei 155° K -
 Spektrum 2, links Halbfeldübergang; A = 3248,4 G,
 A' = 3285,7 G, B = 3237,9 G, B' = 3296,2 G, C = 3229,8 G,
 C' = 3304,7 G, H_0 = 3267,1 G, $H_{\Delta m=2}$ = 1632,9 G

Von 33d wurde ein EPR-Glasspektrum ohne Dublettverunreinigung erhalten. Durch die mobile $(\text{CH}_2)_2$ -Kette können hier zwei Vorzugskonformationen A und B auftreten. D ergibt sich



experimentell zu $D_z = 59 \text{ MHz}$, E ist nicht zu ermitteln. Aus der Korrelation zwischen den aus Molekelmodellen erhaltenen Werten (exp. $10,9 \text{ \AA}$; A = $5,3 \text{ \AA}$, B = $12,2 \text{ \AA}$) kann 33d die transoide Struktur B zugeordnet werden. Das entsprechende Glasspektrum ist in Abb. 19 abgebildet.

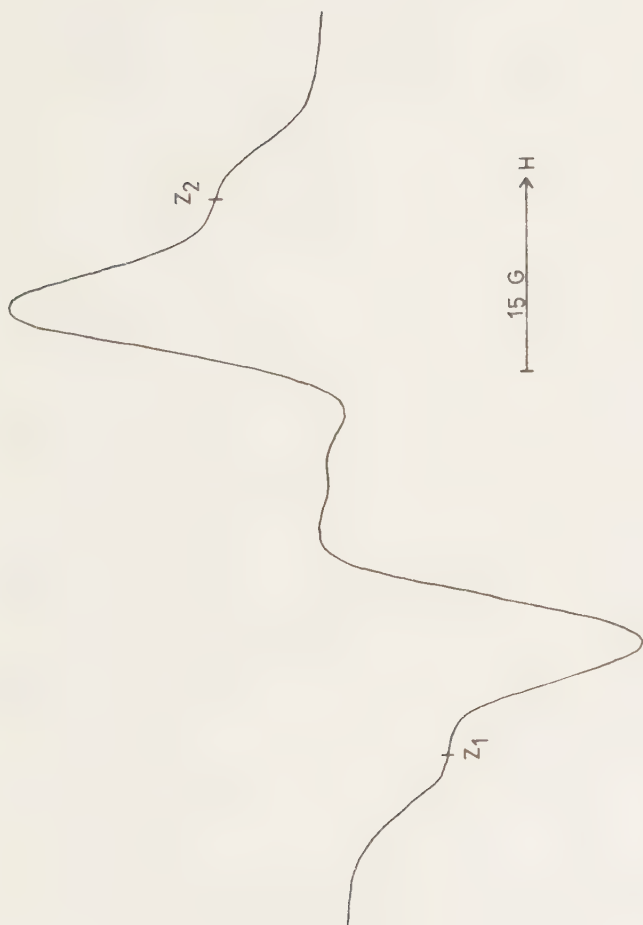


Abb. 19: EPR-Pulverspektrum von 33d in Toluol bei 155° K;
 $H_{Z_1} = 3251,5 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3294,4 \text{ G}$

Einige KW zeichnen sich durch eine sehr schlechte Auflösung der Triplettsignale aus, vgl. Abbn. Der Grund hierfür ist möglicherweise eine unaufgelöste Protonen-HFS, die sich speziell bei Systemen mit schwacher Dipolkopplung und kleiner Gesamtaufspaltung bemerkbar macht und so die schlechte Auflösung durch Linienverbreiterung verursacht. Dazu kommt noch die Überlagerung mit dem intensiven H_O -Signal bei kleinen D-Parametern. K.HINRICHS⁶⁹⁾ konnte zeigen, daß eine Deuterierung beim SCHLENK-analogen KW 5d zu einer Verringerung der Linienbreite und somit besseren Auflösung führt. Es wurde eine Aufspaltung der X/Y-Komponente und geringe Zunahme von E beobachtet. Ein wesentlicher Einfluß auf den Nullfeldparameter D und die Stabilität des Tripletzustandes konnte nicht bemerkt werden. Es kann damit als gesichert angesehen werden, daß die anisotrope Protonen-HFS zu einer Linienverbreiterung in den Triplettspektren führt. H.STIEGER⁷⁸⁾ konnte ebenfalls in Abhängigkeit vom Deuterierungsgrad eine Abnahme der Linienbreite für den TSCHITSCHIBABINSchen KW feststellen. Zusätzlich und im Gegensatz zu K.HINRICHS ergab sich auch eine außerhalb der Meßgenauigkeit liegende geringe Abnahme des D-Parameters.

Für einige nicht konjugierte π -Systeme der KW mit Biphenylflügeln mit m-Verknüpfung oder isolierenden sp^3 -C-Atomen in der Brücke läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem aus D_z berechneten Abstand r_D und dem Abstand r_{Modell} der zentralen C-Atome ableiten unter der Voraussetzung, daß die Lage der Spindichteschwerpunkte von der Brücke unabhängig ist. Das trifft hier zu, weil wegen der Molekelstruktur konjugative Effekte zwischen den Molekelhälften zu vernachlässigen sind. Aus der graphischen Darstellung r_D/r_{Modell} in Abb. 20 geht hervor, daß dieser lineare Zusammenhang für 5d, 12d, 14d und 31d-33d näherungsweise gegeben ist, wobei als r_{Modell} für 14d die Werte der cisoiden Struktur A und für 31d und 33d die der transoiden Konformationen F bzw. B gesetzt worden sind. Dieses steht in Einklang mit der Strukturzuordnung, die anhand des Vergleichs der bei den einzelnen Molekelkonformationen zu erwartenden D-Parameter erfolgt ist. Bei 14d mit transoider Struktur B, 33d mit cisoider Molekelstruktur A und 31d mit

den übrigen fünf möglichen Konformationen würden sich bedeutend größere Abweichungen von der Linearität ergeben. Wenn man $r_{\text{Modell}} = 9,0 \text{ \AA}$ bei 32d setzt (Zuordnung der Signale C/C' zu den Z-Resonanzen), würden für die energetisch begünstigten Konformationen von 31d und 33d F bzw. B stärkere Abweichungen von der Geraden erhalten werden als bei $r_{\text{Modell}} = 9,5 \text{ \AA}$ (Zuordnung der Signale B/B' zu den Z-Resonanzen), und für 14d würde die Linearität besser für die transoide Struktur B erfüllt sein. Dieses steht aber im Gegensatz zu den quantenmechanischen Modellrechnungen (vgl. 4.6.1.), die bei 14d die tordierte cisoide Struktur A bestätigt haben. Diese Ergebnisse können daher als weiterer Beweis für die bei 32d getroffene Zuordnung der Resonanzsignale gelten (B/B'-Signale gleich Z-Resonanzen). Die Werte der Verbindungen 30d und des zweiten Triplets bei 31d sind nicht mit aufgenommen worden, da hierfür keine eindeutige Strukturzuordnung erfolgen konnte. Die KW 17d und 25d, die sich vom TSCHITSCHIBABINSchen KW ableiten, weichen alle erwartungsgemäß von der Geraden ab und liefern zu große Abstände r_{Modell} , weil sich die Molekelhälften noch konjugativ beeinflussen. Beim Übergang zu den durch o-ständige Methylgruppen verdrillten Molekeln 20d und 21d ist auch noch eine deutliche Abweichung von der Geraden zu sehen, jedoch ist die Tendenz der Zunahme von r_D richtig. Somit liegen bei diesen KW noch keine voneinander unabhängigen Molekelhälften vor, und die Phenylringe der Biphenylylenbrücke sind zweifellos um einen Winkel $< 90^\circ$ gegeneinander verdrillt. Bei 15d muß sich auch noch eine Abweichung von der Geraden ergeben, denn dieser KW stellt ja quasi eine "Kreuzung" aus den TSCHITSCHIBABIN- und SCHLENK-analogen KW dar.

Ähnliche Ergebnisse liefert auch eine entsprechende Darstellung für die KW mit Phenylflügeln. Auch dort weichen die TSCHITSCHIBABIN-analogen KW erwartungsgemäß von der Geraden ab. Bei den halogensubstituierten Derivaten ist wieder die Tendenz der Zunahme der r_D -Werte richtig. Die trotzdem noch zu beobachtende Abweichung spricht wie bei den KW mit Biphenylylflügeln für eine Restkonjugation zwischen den Molekelhälften.

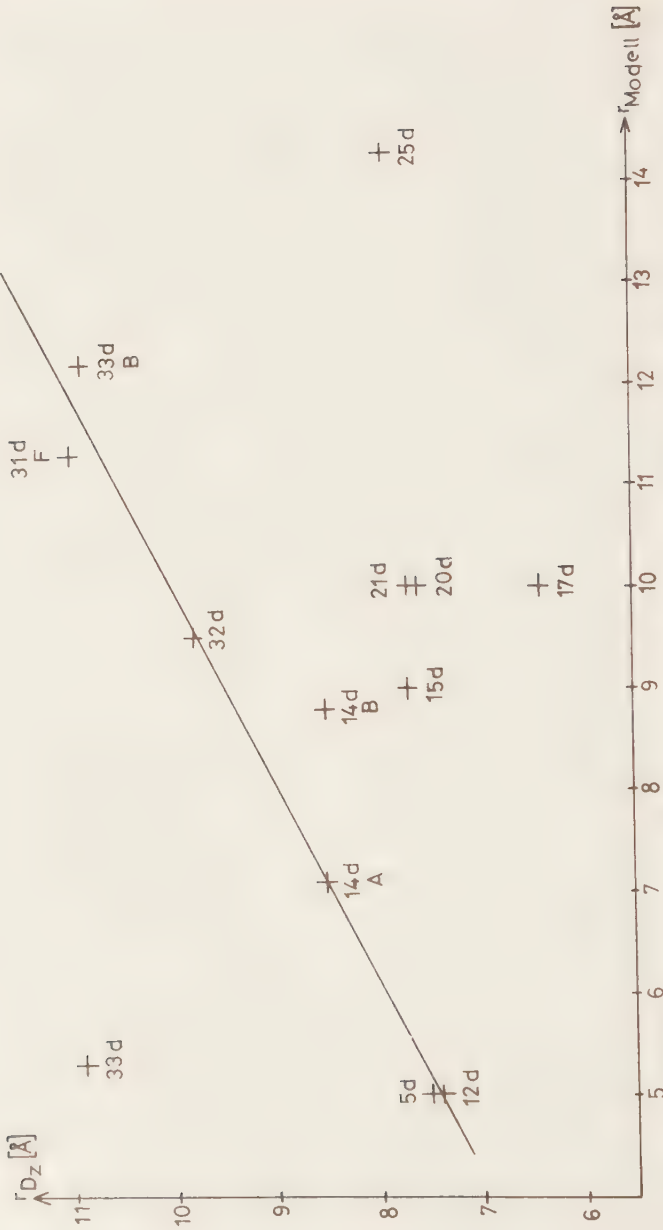


Abb. 20: Darstellung des aus den gemessenen D_z -Werten berechneten Abstandes r_D gegen den aus Molekelmodellen gemessenen Abstand r_{Modell} der zentralen C-Atome der KW miß Biphenyl-
flügeln; Fehlergrenze $\pm 0,1$ Å

4.4.4.2. Intermolekulare Elektronen-Spin/Spin-Kopplung

Bei Mono- oder Biradikalen können durch Kopplung zweier $2 \sum_{1/2}$ -Zentren unterschiedlicher Radikale zum Gesamtspin $S = 1$ intermolekulare Triplets auftreten, wenn sich die beiden radikalischen Zentren bis auf einige Å nähern können. Für intermolekulare Triplettzustände gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für intramolekulare. Ein charakteristischer Unterschied beider Zustände besteht in der Konzentrationsabhängigkeit. Bei intramolekularen Triplets ändern sich die Signalamplituden entsprechend der Änderung der Konzentration. Intermolekulare Triplets treten im allgemeinen nur in hochkonzentrierten Lösungen auf und verschwinden relativ schnell mit der Verdünnung. Das erklärt sich dadurch, daß in verdünnten Lösungen der mittlere Abstand der Radikale zu groß ist, um noch eine Dipol-Dipol-Kopplung zuzulassen. Bei den gebildeten Dimeren-Komplexen der intermolekularen Triplets ist daher mit einer kleinen Komplexstabilitätskonstanten zu rechnen, da hierbei nur in stark konzentrierten Lösungen eine Verschiebung des Assoziationsgleichgewichts der Komplexbildung auf die Seite der Dimeren erfolgen kann. Bei einer größeren Komplexstabilitätskonstanten könnte bereits bei einer geringeren Monomerenkonzentration eine intermolekulare Kopplung auftreten, und die Abnahme der Signalamplituden der Tripletsignale mit der Verdünnung wäre geringer als bei einer kleineren Stabilitätskonstanten und könnte sich entsprechend der Abnahme der Gesamtkonzentration wie bei den intramolekularen Triplets ändern.

Bei keinem der in 4.4.4.2. diskutierten Biradikale, also den Zweispinsystemen mit Singulett- oder Triplettgrundzustand bzw. thermisch anregbarem Triplettzustand, konnten intermolekulare Triplets beobachtet werden, auch nicht in Lösungen mit gesättigter Radikalkonzentration. Vom Triphenylmethyl 1d ließ sich ebenfalls kein intermolekularer Triplettzustand nachweisen, wohl als Folge der in konzentrierten Lösungen und beim Abkühlen verstärkt auftretenden Assoziation der Monomeren zum Chinonmethid, vgl. 4.3. Da nun beim Tri-*p*-biphenylmethyl 2d dieses Assoziationsverhalten kaum ausgeprägt ist, lassen sich

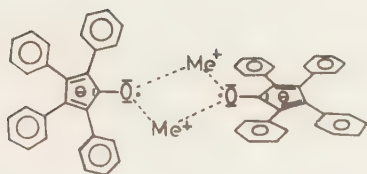
Radikallösungen mit bedeutend größeren Konzentrationen an Monoradikalen erzeugen, wie ein Vergleich der entsprechenden EPR-Signalamplituden in Lösung zeigt. So konnte beim Tri-p-biphenylylmethyl 2d in stark konzentrierten Lösungen die intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung nachgewiesen werden. Aus $D = 291$ MHz ergibt sich der Abstand der Spindichte-

Tab. 3: Nullfeldaufspaltungsparameter, aus D_z berechnete Abstände der Spindichteschwerpunkte, aus H_O und D_z berechnete und gemessene Resonanzhalbfelder der intermolekularen Triplets

Radikale d	D_z [MHz]	D_{xy} [MHz]	E [MHz]	r_{D_z} [Å]	$^1H \Delta m=2$ [Gau ²] ber. gem.
1	-	-	-	-	-
2	291	283	-	6,4	1617,0 1617,0
23 ^{a)}	289	283	-	6,4	-
34	293	297	-	6,4	1618,1 1618,9

a) siehe Fußnote c zu Tab. 2

schwerpunkte, der wegen der Molekelsymmetrie wohl auf den zentralen C-Atomen lokalisiert ist, zu 6,4 Å. Daß dieser Abstand für eine magnetische Dipolkopplung durchaus realistisch ist, zeigen entsprechende Werte bei den in 4.4.4.2. beschriebenen intramolekularen Triplets, wo sich aus D Werte von 6-9 Å ergaben. Bei den Dimeren-Komplexen der Tetracyclon-Metallketyls erhielten H.KURRECK und S.OESTREICH⁷⁹⁾ für die Abstände der Sauerstoffatome, auf denen die Spindichte des ungepaarten Elektrons lokalisiert sein dürfte, Werte von ~ 6,1 Å. E ist gleich Null oder klein gegen die Linienbreite. H.KURRECK und S.OESTREICH⁷⁹⁾ haben für die Dimeren-Komplexe der Tetracyclon-Ketyls eine kollineare Anordnung der CO-Bindungen der Ketylhälften und senkrechte Orientierung der beiden Fünfringe zueinander vorgeschlagen. Damit ergibt sich eine Äquivalenz der X- und Y-Achse des Komplexes, und E wird gleich Null, was mit dem Experiment in Einklang steht.



Beim Tri-p-biphenylmethyl ist bei einer parallelen Orientierung der beiden Ebenen der Monoradikale zueinander $E = 0$ zu erwarten, gleich ob die Biphenylflügel nun in Form einer ekliptischen (A) oder gestaffelten Konformation (B) zueinander vorliegen. In der gestaffelten Konformation würden sich die einzelnen Phenyle gegenseitig am wenigsten behindern, in der ekliptischen Konformation könnte durch π - π -Wechselwirkung der Phenylringe eine zusätzliche Energiesenkung des Komplexes auftreten. Mit dem einfachen Punkt-Dipol-Modell läßt sich zwischen diesen beiden Strukturen nicht unterscheiden. Abb. 21 zeigt das EPR-Glasspektrum von 2d. Beim Erstarren der Matrix ist wieder die starke konzentrationsabhängige Linienverbreiterung zu beobachten, wie bereits bei 14d beschrieben.

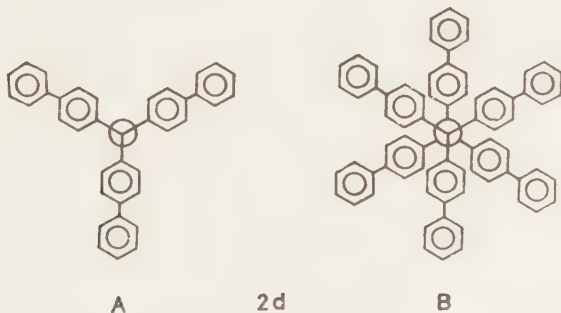
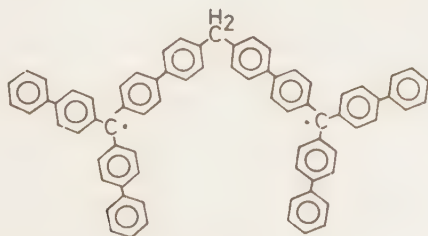




Abb. 21: EPR-Pulverspektrum von 2d in Toluol bei 155° K in unterkühlter Matrix, gestrichelte Darstellung in eingefrorener Matrix unter gleichen Aufnahmebedingungen, links Halbfeldübergang; $H_{Z_1} = 3132,9$ G, $H_{Z_2} = 3339,5$ G, $H_{(xy)_1} = 3184,8$ G, $H_{(xy)_2} = 3285,1$ G, $H_0 = 3236,1$ G, $H_{\Delta m=2} = 1617,0$ G

Bei dem durch eine CH_2 -Gruppe verknüpften Dimeren des Tri-*p*-biphenylylmethyls 34d konnte ebenfalls ein Triplettzustand nachgewiesen werden, der einer intermolekularen Kopplung entsprechen muß. Ein Vergleich mit dem aus Molekelmodellen sich ergebenden Abstand der zentralen C-Atome von $16,4 \text{ \AA}$ mit dem aus D_z berechneten Abstand der Spindichteschwerpunkte von $6,4 \text{ \AA}$ läßt nämlich eine intramolekulare Kopplung unwahrscheinlich erscheinen, denn eine Deformation der Bindungswinkel hinsichtlich einer Annäherung der beiden C-Atome ist keinesfalls bis auf $6,4 \text{ \AA}$ möglich. 34d kann daher als verdoppeltes Monoradikal aufgefaßt werden. Über die Struktur der entstandenen Komplexe kann keine nähere Aussage gemacht werden. Möglich wären z.B. polymere Assoziate derart, daß jeweils eine Molekelhälfte von 34d mit der einer weiteren Molekel intermolekular koppelt und die andere Molekelhälfte mit einem zweiten Radikal usw. Es könnten sich auch nur Dimere bilden, wobei entweder eine oder beide Molekelhälften miteinander zu Triplettzuständen koppeln. Diese unterschiedlichen Kopplungsmöglichkeiten mögen vielleicht der Grund für die auch in stark verdünnten Lösungen stets noch zu beobachtenden Triplettssignale sein und deuten bei 34d auf Dimeren-Komplexe mit einer größeren Komplexstabilitätskonstanten als beim Tri-*p*-biphenylylmethyl 2d hin. Das EPR-Glasspektrum von 34d ist in Abb. 22 wiedergegeben.



34d

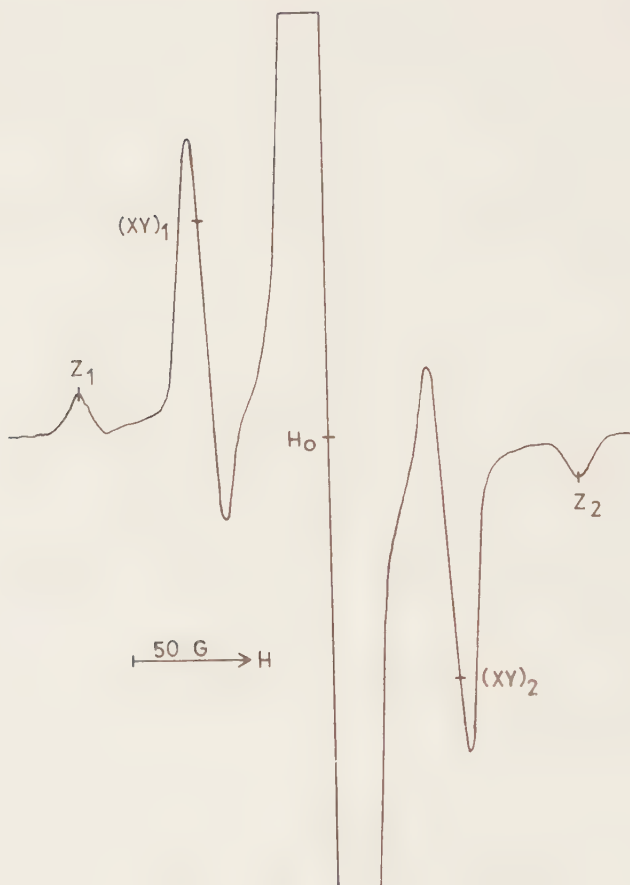
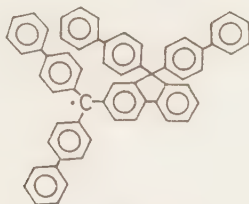


Abb. 22: EPR-Pulverspektrum von 34d in Toluol bei 155° K;

$H_{Z_1} = 3137,5 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3338,0 \text{ G}$, $H_{(xy)_1} = 3181,0 \text{ G}$,

$H_{(xy)_2} = 3285,9 \text{ G}$, $H_0 = 3234,4 \text{ G}$

Bei 23d mit Fluorenstruktur wurde ebenfalls ein intermolekularer Triplettzustand nachgewiesen. Abb. 23 zeigt das entsprechende Glasspektrum.



23d

Beim Vergleich der Spektren der drei intermolekularen Triplets fällt sofort der völlig gleiche äußere Habitus auf. Ebenfalls sind die D-Parameter fast völlig gleich, was auch für ähnliche Radikale bei intermolekularer Kopplung erwartet wird. Dies kann weiter als zusätzlicher Beweis für die Fluorenstruktur von 23d gewertet werden, d.h. für eine Monoradikalbildung, denn bei einem Biradikal mit der Struktur des entsprechenden Ausgangscarbinols 23a (vgl. 4.2.1.) wäre entweder ein Singulettzustand oder ein intramolekulares Triplett zu erwarten gewesen. Für die D-Parameter ließ sich keine Abhängigkeit von der Radikalkonzentration feststellen. Dieses Ergebnis ist deswegen überraschend, weil es bedeutet, daß die engere Struktur der Biradikal-Komplexe in allen diskutierten oder denkbaren Strukturen stabil ist und sich möglicherweise bei allen Dimeren-Komplexen, wegen der großen Ähnlichkeit der beobachteten D-Parameter, Komplexe gleicher Struktur ausbilden. Der bei 2d und 34d meßbare Halbfeldübergang stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem berechneten Halbfeld überein. Bei 23d ließ sich dagegen der Halbfeldübergang nicht ermitteln.

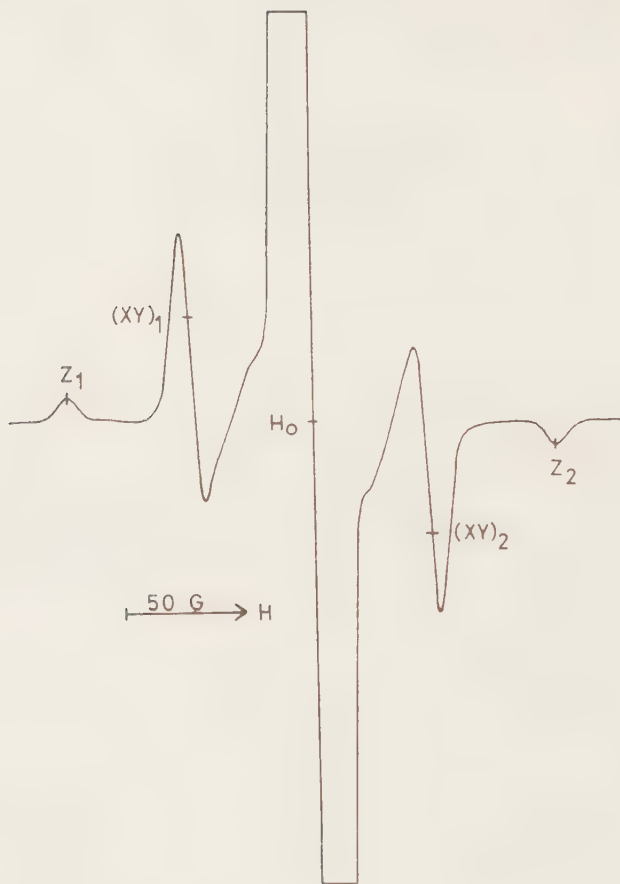


Abb. 23: EPR-Pulverspektrum von 23d in Toluol bei 155° K;

$H_{Z_1} = 3132,6 \text{ G}$, $H_{Z_2} = 3338,2 \text{ G}$, $H_{(xy)_1} = 3184,4 \text{ G}$,

$H_{(xy)_2} = 3285,8 \text{ G}$, $H_O = 3235,8 \text{ G}$

4.4.5. Elektronenspektren

4.4.5.1. Kationen

Zur Erzeugung der Kationen wurden die Carbinole a in Eisessig gelöst bzw. suspendiert und mit konz. H_2SO_4 versetzt. Die farbigen Lösungen wurden im Bereich von 400 - 800 nm untersucht. Dabei zeigen die aus den Carbinolen a bzw. Bromiden b erzeugten Kationen gleiche Absorptionsmaxima. Die Frage, ob sich dabei aus den Biscarbinolen die Mono- oder Dikationen bilden, wurde durch quantitative Extinktionsmessungen geklärt. Dabei ergab sich, daß neben einer Verschiebung der Absorptionsmaxima bei den Kationen der Biscarbinole im Vergleich zu denen der Monocarbinole 1 und 2 eine beträchtliche Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ zu beobachten ist. Für 2 wurde ϵ bei $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}$ zu $\epsilon_2 = 9,95 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mMol}$ ermittelt; die entsprechenden Werte für 5 betragen $\epsilon_5 = 25,70 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mMol}$ bei $\lambda_{\text{max}} = 544 \text{ nm}$ und für 17 $\epsilon_{17} = 13,09 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mMol}$ bei $\lambda_{\text{max}} = 559 \text{ nm}$. Wenn man den Wert von 2 als Bezugspunkt mit $\epsilon_2 = 1$ setzt, ergeben sich $\epsilon_5 = 2,8$ und $\epsilon_{17} = 1,3$. Beim Übergang vom Monokation 2 zum Kation 5 ergibt sich also eine annähernd dreifache Extinktion. Das kann nur durch das Vorliegen von Dikationen bei 5 erklärt werden. Zu erwarten wäre eine nahezu doppelte Extinktion. Daß dies nicht der Fall ist, ergibt sich daraus, daß 2 und 5 nicht völlig identische Molekelgerüste (bei 5 bezüglich jeder Molekelhälfte) haben und bei einem exakten Vergleich auch die Flächen der Absorptionskurven betrachtet werden müßten. Bei 17 ist eine bedeutend geringere Zunahme von ϵ zu beobachten. Das erklärt sich daraus, daß bei diesem System infolge der Ausbildung p-chinoider Strukturen keine unabhängigen Molekelhälften vorhanden und die beiden positiven Ladungen jeweils über das ganze Molekül delokalisiert sind. Bei 5 ist dieses durch die m-substituierte Brücke nicht möglich. Die experimentellen Befunde deuten somit auf das Vorliegen der Dikationen hin.

Tab. 4: $\lambda_{\max}$ -Werte der Kationen in Eisessig/ H_2SO_4

Substanz	$\lambda_{\max}$ [nm]		Lit.
	$\lambda_{\max \text{I}}$	$\lambda_{\max \text{II}}$	
1	405	431	
1	404	431	80
2	539		
2	545		31
2 ^{a)}	440-510	590	32
4	416		
5	467	544	
6 ^{b)}	510-530	619	
8 ^{b)}	480-500	542	
9	562		
12	472	554	
13	422		
14	466	547	
15	542		
16	417	522	
16 ^{c)}		480-550	20
17	559		
17 ^{c)}	480-610		20
20 ^{b)}	490-520	539	
21 ^{b)}	500-520	534	
23	547		
23 ^{b) d)}	530-545	574	
25 ^{e)}	543	580-600	
29 ^{b)}	480-500	535	
30	474	539	
31	470	538	
32 ^{b)}	490-510	530	
33 ^{b)}	490-510	523	
34	548		

- a) Der Autor gibt ein breites Band von 440 bis 510 nm im blauen Bereich an, mit schwächerer Absorption im grünen Bereich; bei starker Verdünnung erscheint ein schmales Band bei 590 nm.
- b) Es tritt eine Schulter am Absorptionssignal auf, deren $\lambda_{\max}$ -Wert sich nicht genau ermitteln läßt.
- c) Die Autoren geben breite Absorptionsbänder an.
- d) Monokation mit Fluorenstruktur, vgl. 4.2.1.

Wie aus Tab. 4 ersichtlich, nehmen die längstwelligen Absorptionsmaxima erwartungsgemäß bei Verlängerung der Konjugation durch zusätzliche Phenylringe zu, so z.B. in den Reihen 1 - 2, 1 - 16, 2 - 17, 4 - 5 - 6, 13 - 14, 16 - 17, 8 - 17 - 25 und 5 - 12 oder auch beim Übergang von den m-substituierten zu den p-substituierten Derivaten in den Reihen 4 - 16, 13 - 16, 5 - 17 und 14 - 17. Alle Kationen mit durch CH_2 -Gruppen unterbrochener Konjugation (30-33) absorbieren im Bereich zwischen 520 und 540 nm. 34 zeigt durch die beiden zusätzlichen Phenylringe einen deutlich höheren Wert mit 548 nm. Die Veränderung des Molekelgerüsts durch die Fluorenstruktur ist deutlich an den $\lambda_{\max}$ -Werten der Kationen der Carbinole 23 erkennbar. So zeigt das Dikation 23 einen $\lambda_{\max}$ -Wert von $\lambda_{\max} = 547$ nm und das Monokation mit Fluorenstruktur zwei Absorptionsmaxima mit $\lambda_{\max\text{I}} = 530\text{-}545$ nm und $\lambda_{\max\text{II}} = 547$ nm. Bei 9 wirken die beiden Methylgruppen als Auxochrome und rufen im Vergleich zu 8 eine bathochrome Verschiebung von 20 nm hervor. Bei 20 und 21 bewirken die Methylgruppen wegen der stärkeren Molekelverdrillung im Vergleich zu 17 eine hypsochrome Verschiebung, und $\lambda_{\max}$ nimmt erwartungsgemäß in der Reihe 21 - 20 - 17 zu. In den Abbn. 24 und 25 sind die Spektren einiger Kationen abgebildet.

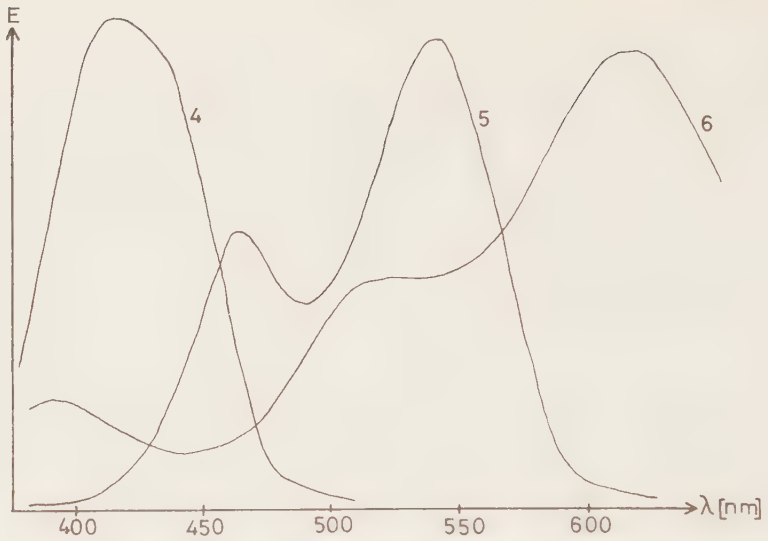


Abb. 24: VIS-Spektren der Kationen 4, 5 und 6 in
Eisessig/ H_2SO_4

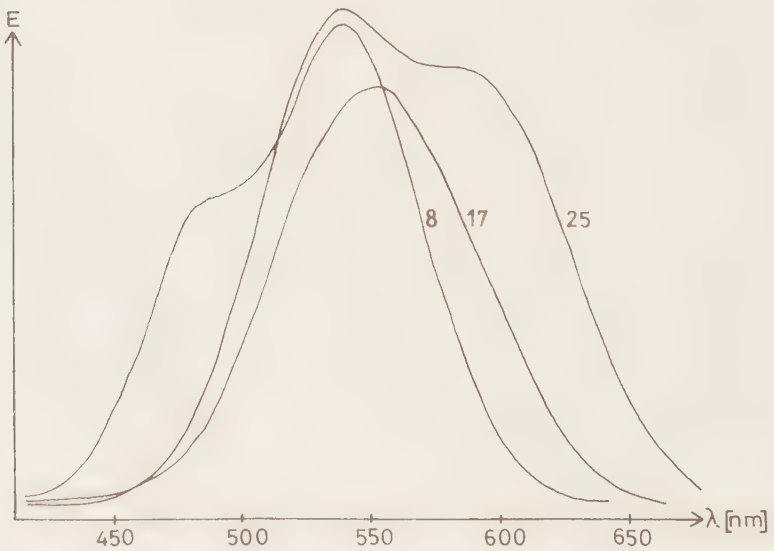


Abb. 25: VIS-Spektren der Kationen 8, 17 und 25 in
Eisessig/ H_2SO_4

4.4.5.2. Radikale

Die Radikale wurden aus den Bisbromiden bei Zimmertemperatur in Benzol mit Molekularsilber unter Stickstoff erzeugt und im VIS-Bereich vermessen. Da aus apparativen Gründen nicht auf tiefe Temperaturen abgekühlt werden kann und so Folgereaktionen der Biradikale vermindert werden können, lassen sich keine eindeutigen Aussagen über die Struktur der paramagnetischen Teilchen machen, die das Absorptionssignal hervorrufen. So werden zweifellos Monoradikale, polymere Biradikale und Moleküle mit Triplettzustand erfaßt. Bei den Radikalen mit Singulettgrundzustand treten zusätzlich noch die Substanzen mit chinoiden Valenzstrukturen auf, die ebenfalls farbig sind. Da zu erwarten ist, daß alle diese Spezies nur wenig verschobene Absorptionsmaxima liefern, lassen sich oft nur breite diffuse Banden beobachten. Obgleich die Anzahl der erfaßten Moleküle mit Triplettzustand bedeutend größer ist als bei der EPR, denn dort kommen für die Absorption ja nur Teilchen bestimmter Orientierung in Frage, lassen sich speziell über die VIS-Absorption der Triplettmoleküle aus den genannten Gründen keine Aussagen machen. Bei den Kationen war durch Verwendung eines Überschusses an H_2SO_4 stets nur eine Sorte von Molekülen, nämlich die Dikationen, in Lösung vorhanden.

Tab. 5: $\lambda_{\max}$ -Werte der Radikale d in Benzol

Substanz	$\lambda_{\max}$ [m]			Lit.
	$\lambda_{\max I}$	$\lambda_{\max II}$	$\lambda_{\max III}$	
1 ^{a)}	470-490	522		
1	480-483	516-518		3
2	570			
2 ^{b)}	571	613		67
4	518			
4 ^{c)} d)	513-517	576-636		2
5 ^{e)}	470-560			
6 ^{e)}	510-550			
8	467			
9	496			
12 ^{f)}	508	530-545		
13		520		
13	481-493	512-520		20
14 ^{f)}	500-515	552		
15	552			
16	577			
16	572			4
17 ^{f)}	400-420	627		
17 ^{d)}		570-660		20
19	592			
20	648			
21 ^{e)}	490-515	552		
23 ^{f) g)}	520-550	574	630	
25	645			
29	560			
30	542			
31 ^{f)}	500-515	557		
32	602			
33	565			
34	570			

- a) λ_{maxI} : breites sehr schwaches Absorptionsband
- b) vgl. Diskussion im Text
- c) Der Autor ordnet λ_{maxI} Monoradikalen und λ_{maxII} Biradikalen zu.
- d) Die Autoren geben teilweise breite Absorptionsbanden an.
- e) breites plateauartiges Band
- f) Es tritt eine Schulter am Absorptionssignal auf, deren λ_{max} -Wert sich nicht genau ermitteln läßt.
- g) Monoradikal mit Fluorenstruktur, vgl. 4.2.1.

Ein Vergleich der λ_{max} -Werte der längstwelligsten Absorptionen zeigt wie bei den Kationen die erwartete Verschiebung durch Verlängerung des Konjugationssystems durch zusätzliche Phenyle bzw. Übergang von den m-substituierten zu den p-substituierten Derivaten. Man sollte erwarten, daß eine Verdrillung der Molekel eine kürzerwellige Verschiebung hervorruft. Dieses ist auch bei den Radikalen 20d und 21d mit zwei bzw. vier o-ständigen Methylgruppen der Fall, jedoch nicht bei den entsprechenden Paaren 16d/19d und 17d/20d. Dieser Widerspruch läßt sich nur so erklären, daß die Absorptionssignale des TSCHITSCHIBABINSchen KW 16d und des phenylsubstituierten Produktes 17d durch die Moleküle im Singulettgrundzustand hervorgerufen werden, also den Molekülen mit chinoidem Valenz- ausgleich, während bei den verdrillten Molekeln die Signale aus der Absorption der Biradikale stammen. Die λ_{max} -Werte dürfen daher bei diesen Spezies nicht zueinander in Relation gesetzt werden. Bei 8d, 9d und 29d mit p-Phenylen- bzw. Naphthylenbrücke muß die chinoide Molekelform ebenfalls vorherrschend sein, denn hierbei ließ sich auch im EPR-Spektrum stets nur ein geringer Radikalgehalt trotz der intensiven Farbe der Lösungen nachweisen. Bei allen anderen Substanzen dürfte die Absorption von den Triplettmolekülen bzw. den daraus gebildeten radikalischen Folgeprodukten stammen. Charakteristisch ist auch wieder die bathochrome Verschiebung durch die beiden Methylgruppen bei dem Paar 8d/9d von 29 nm.

Bei Wellenlängen < 450 nm ist ein steiler Anstieg der Absorptionskurven zu beobachten. Aus dem Vergleich mit den VIS-Spektren der Kationen, bei denen sich dieses nicht feststellen ließ, läßt sich schließen, daß die starke Absorption von den zur Radikalerzeugung dienenden Bisbromiden oder von den aus den Triplettmolekülen durch Folgereaktionen entstandenen nichtradikalischen Spezies stammen dürfte (z.B. durch doppelte Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel). Bei den Molekülen mit chinoidem Valenzausgleich ist dieser Anstieg weniger stark ausgeprägt.

G.N.LEWIS, D.LIPKIN und TH.T.MAGEL⁶⁷⁾ geben für Lösungen des Tri-p-biphenylylmethyls eine Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 613$ nm an. Durch Lichteinwirkung, Hitze oder Säurespuren konnten die Autoren eine zweite Spezies nachweisen mit $\lambda_{\max} = 571$ nm. Beide Absorptionen werden Radikalen zugeordnet, und zwar die blauen Lösungen dem reinen Tri-p-biphenylylmethyl und die roten Lösungen den durch Sekundärreaktionen daraus entstandenen Folgeprodukten. Ursache hierfür könnten nach G.KOTHE¹³⁾ Disproportionierungen sein, wie sie z.B. beim Triphenylmethyl⁶⁸⁾ bei Bestrahlung beobachtet wurden (vgl. 4.3.), denn das dabei entstehende Tri-p-biphenylylmethan ließ sich NMR-spektroskopisch nachweisen. W.SCHLENK, T.WEICKEL und A.HERZENSTEIN⁸⁴⁾ beobachteten ebenfalls diese blauen Lösungen, J.SCHMIDLIN⁸²⁾ glaubte sogar verschiedene Isomere isoliert zu haben, die erwähnte blaue und eine weitere rotorangefarbene Form mit $\lambda < 430$ nm. Dieses wurde jedoch von W.SCHLENK⁸⁵⁾ auf Nebenprodukte bei der Darstellung der entsprechenden Halogenide zurückgeführt. T.L.CHU und S.I.WEISSMAN⁸¹⁾ geben für die Absorption des Tri-p-biphenylylmethyls ebenfalls $\lambda_{\max} = 615$ nm an. W.THEILACKER et al.⁸⁶⁾ und R.M.DOBRES und P.W.SELWOOD⁸⁷⁾ konnten nur die von G.N.LEWIS et al.⁶⁷⁾ zitierte rote Form beobachten. Die in dieser Arbeit untersuchten Radikale waren stets mit den roten Lösungen identisch, auch bei Lichtaustausch und Verwendung säurefreier Lösungsmittel. Das von G.N.LEWIS et al.⁶⁷⁾ angegebene Verfahren, durch Zusatz der Base Triäthylamin die blaue Form isolieren zu können, erwies sich ebenfalls als nicht reproduzierbar, und die erwähnten blauen

Radikale ließen sich nicht nachweisen. Aus diesen Ergebnissen kann daher nur gefolgert werden, daß es sich bei den roten Formen nicht um Produkte einer Photodisproportionierung oder anderer Sekundärreaktionen handelt, sondern direkt um das Tri-p-biphenylylmethyl, denn diese Radikale entstehen unmittelbar bei der Enthalogenierung von Tri-p-biphenylylmethylbromid mit Silber oder Quecksilber im Dunkeln bei Zimmertemperatur und Gegenwart von Triäthylamin. Die Beschreibung der roten und blauen Lösungen des Tri-p-biphenylylmethyls zeigt offenbar, daß es trotz vieler Versuche bisher nicht gelungen ist, dieses Radikal in völlig reiner Form zu isolieren und die Struktur eindeutig aufzuklären.

In den Abbn. 26 und 27 sind die VIS-Spektren einiger Radikale wiedergegeben.

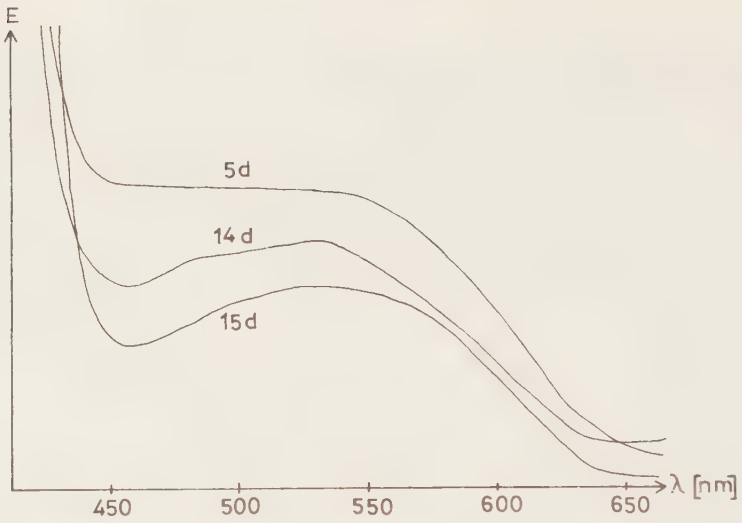


Abb. 26: VIS-Spektren der Radikale 5d, 14d und 15d in Benzol

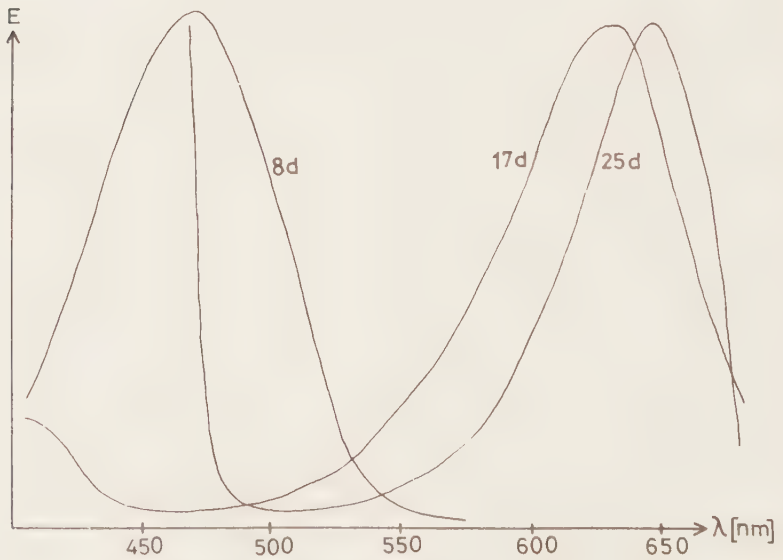


Abb. 27: VIS-Spektren der Radikale 8d, 17d und 25d in Benzol

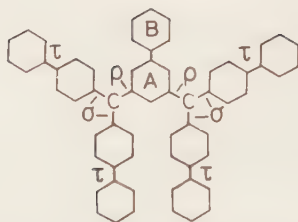
4.6. Quantenmechanische Modellrechnungen

4.6.1. Intramolekulare Triplettzustände

Alle bisherigen Aussagen über die Struktur der Radikale, die aus den einfachen Punkt-Dipol-Modellen gewonnen worden sind, konnten nur über das Substitutionsmuster der Biradikale, eine mögliche cis- oder trans-Vorzugskonformation, die Lage der Spindichteschwerpunkte und eine Verdrillung der Biphenylylenbrücke, speziell bei den Radikalen vom TSCHITSCHIBABINSchen Typ, gemacht werden. Über eine weitere Torsion um die anderen Bindungsachsen und eine Bestätigung der bisherigen Ergebnisse kann nur eine quantenmechanische Modellrechnung Aufschluß geben. Diese Rechnungen zur Konformationsbestimmung von Biradikalen wurden zuerst von G.R.LUCKHURST, G.F.PEDULLI und M.TIECCO⁶³⁾ am SCHLENKschen KW 4d und am TSCHITSCHIBABINSchen KW 16d durchgeführt. In Anlehnung daran hat W.BROSER⁸⁸⁾ eine Reihe der hier diskutierten KW mit Biphenylylflügeln untersucht und die D- und E-Parameter in Abhängigkeit von den Verdrillungswinkeln berechnet. Durch systematische Variation dieser Winkel und Vergleich der berechneten Nullfeldparameter mit den experimentellen Daten ist so eine Konformationsbestimmung der Biradikale möglich. Es sollen hier die Ergebnisse der Rechnungen von W.BROSER und die von ihm durchgeführten Vergleiche mit den experimentellen Daten referiert werden.

a) Der Triplettgrundzustand der Verbindungen vom Typ des SCHLENKschen KW konnte an INDO-Rechnungen am ebenen m-Dimethylenbenzol bestätigt werden, da in der HMO-Methode nicht zwischen Singulett- und Triplettzustand unterschieden wird.

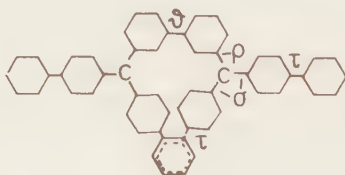
Bei 5d und 12d ergab sich die beste Übereinstimmung bei $D = 187,0$ MHz und $E = 10,2$ MHz mit den experimentellen Daten (5d: $D = 186$ MHz, $E = 18$ MHz; 12d: $D = 192$ MHz, $E = 17$ MHz) bei einer Verdrillung der Molekel mit $\rho = 90^\circ$ und $\sigma = \tau = 0^\circ$.



Die planaren Biphenylflügel sind also orthogonal zum zentralen Phenylring A angeordnet. Der Phenylring B ist ohne großen Einfluß, was sich bereits aus den spektroskopisch ermittelten Daten ergeben hat.

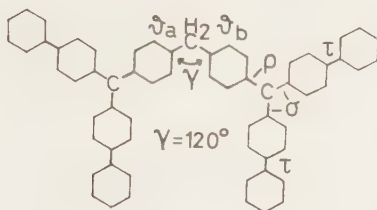
G.R.LUCKHURST, G.F.PEDULLI und M.TIECCO⁶³⁾ hatten für den SCHLENKschen KW die gleiche Konformation ermittelt (Rechnung: $D = 238$ MHz, $E = 11$ MHz; experimentell: $D = 192$ MHz, $E = 17$ MHz). Bei einer planaren Konformation ermittelten die Autoren $D = 410$ MHz und $E = 108$ MHz, was mit dem Experiment nicht zu vereinbaren ist.

b) Für 14d wurde aus der Rechnung für $D = 126 \text{ MHz}$ und $E = 1,4 \text{ MHz}$ eine Verdrillung mit $\vartheta = 65^\circ$, $\rho = 20^\circ$, $\sigma = 15^\circ$ und $\tau = 15^\circ$ erhalten.



Ein Vergleich mit den experimentellen Daten ($D = 126 \text{ MHz}$) zeigt, daß 14d also in einer um die zentralen C-Atome leicht toridierten cisoiden Konformation vorliegt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Aussagen des einfachen Punkt-Dipol-Modells ausgezeichnet überein.

c) Bei 32d mit sp^3 -hybridisiertem Zentrum erhielt W.BROSER⁸⁸⁾ zwei mit dem Experiment ($D = 83 \text{ MHz}$) zu vereinbarende Strukturen:



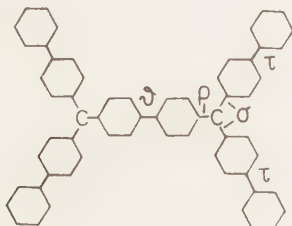
1) $\vartheta_a = \vartheta_b = 33^\circ$, $\rho = 20^\circ$, $\sigma = 15^\circ$ und $\tau = 15^\circ$ für $D = 83,5 \text{ MHz}$ und $E = 0,6 \text{ MHz}$ und

2) $\vartheta_a = 0^\circ$, $\vartheta_b = 90^\circ$, $\rho = 20^\circ$, $\sigma = 15^\circ$ und $\tau = 15^\circ$ für $D = 84,6 \text{ MHz}$ und $E = 1,7 \text{ MHz}$.

Auf Grund der größeren Symmetrie wird dem Strukturvorschlag 1 der Vorzug gegeben.

d) Bei den durchkonjugierten Verbindungen vom Typ des TSCHITSCHIBABINSchen KW zeigen INDO-Rechnungen am ebenen p-Dimethylenbenzol einen Singulettgrundzustand an, bei Verdrehung der Methylgruppen um 90° einen Triplettgrundzustand.

Die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ($D = 295 \text{ MHz}$) wurde bei 17d für $\vartheta = 25^\circ$, $\rho = 23^\circ$, $\sigma = 40^\circ$ und $\tau = -20^\circ$ mit $D = 291,9 \text{ MHz}$ und $E = 21,2 \text{ MHz}$ gefunden.



Für den vergleichbaren TSCHITSCHIBABINSchen KW 16d hatten G.R.LUCKHURST, G.F.PEDULLI und M.TIECCO⁶³⁾ $\vartheta = 25^\circ$, $\rho = 20^\circ$ und $\sigma = 50^\circ$ gefunden (Rechnung: $D = 401$ MHz, $E = 28$ MHz; experimentell: $D = 404$ MHz, $E = 14$ MHz). Bei planarer Konformation wären $D = 312$ MHz und $E = 35$ MHz zu erwarten. Die Rechnung zeigt also, daß 16d und 17d um die zentrale Bindungsachse der Biphenylylenbrücke um $\sim 25^\circ$ verdreht sind.

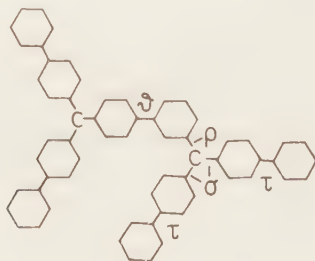
Bei 21d mit vier o-ständigen Methylgruppen erhielt W.BROSER⁸⁸⁾ zwei mit dem Experiment ($D = 173$ MHz) zu vereinbarende Sätze von Verdrehungswinkeln:

- 1) $\vartheta = 74^\circ$, $\rho = 23^\circ$, $\sigma = 40^\circ$ und $\tau = -20^\circ$ für $D = 172,1$ MHz und $E = 0,7$ MHz und
- 2) $\vartheta = 90^\circ$, $\rho = 23^\circ$, $\sigma = 45^\circ$ und $\tau = -20^\circ$ für $D = 172$ MHz und $E = 0,9$ MHz.

Ein Vergleich mit dem Experiment zeigt also, daß auch Verdrehungen mit $\vartheta < 90^\circ$ möglich sind und für eine Restkonjugation zwischen den Molekelhälften sprechen.

Für 25d mit Terphenylylenbrücke wurden die Verdrehungswinkel zu $\vartheta = 10^\circ$, $\rho = 14^\circ$, $\sigma = 45^\circ$ und $\tau = -20^\circ$ mit $D = 154$ MHz und $E = 13,1$ MHz berechnet (experimentell: $D = 155$ MHz, $E = 7$ MHz).

e) Für den gemischten Typ 15d ergab die Rechnung für $D = 169$ MHz und $E = 8,5$ MHz (experimentell: $D = 168$ MHz, $E = 8$ MHz) die Verdrehungswinkel $\vartheta = 90^\circ$, $\rho = 15^\circ$, $\sigma = 45^\circ$ und $\tau = 15^\circ$.

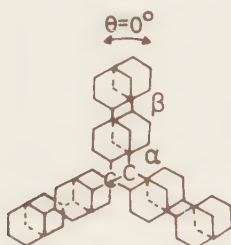


Ein Vergleich dieser Werte mit denen anderer KW zeigt die große Ähnlichkeit mit dem tetramethylsubstituierten KW 21d, was auf Grund der Molekelsymmetrie nicht erwartet worden war.

Die Ergebnisse der quantenmechanischen Modellrechnungen bestätigen und ergänzen somit die experimentellen Daten und zeigen am Beispiel von 15d deutlich, daß nur genaue Berechnungen sichere Aussagen über die Struktur der Biradikale zulassen. Die äußeren Phenylringe der Biphenylylflügel sind stets um $\tau = 15-20^\circ$ verdreht, während je nach Molekeltyp bei den einzelnen Biradikalen unterschiedliche Torsionswinkel ϑ , ρ und σ auftreten.

4.6.2. Intermolekulare Triplettzustände

Da es sich beim Tri-p-biphenylmethyl um ein Dublettradikal handelt und bei der Versuchsanordnung keine UV-Bestrahlung vorgenommen wurde, kann die Kopplung zu einem Triplettzustand nur intermolekular in Form eines π -Komplexes erfolgen. Mit dieser Annahme ergaben die quantenmechanischen Rechnungen von W.BROSER⁸³⁾ die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ($D = 291$ MHz) bei $D = 276,6$ MHz und $E = 0$ MHz. Die Monomeren sind dabei ekliptisch angeordnet (Verdrillungswinkel der Monomeren-Ebenen $\theta = 0^\circ$), wobei die beiden Phenylringe der Biphenylflügel jeweils gleichsinnig bei beiden Monomeren um $\alpha = \beta = 30^\circ$ verdrillt sind. Die Flügel sind quasi "doppelpropellerartig" angeordnet und die Ebenen der Monomeren um $\sim 5 \text{ \AA}$ voneinander entfernt.



4.7. Experimenteller Teil

4.7.1. Aufnahme der Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER 267 Spektrographen aufgenommen. Dabei wurden KBr-Preßlinge mit ca. 1-2 mg Substanz pro 300 mg KBr verwandt.

Die NMR-Messungen erfolgten mit einem VARIAN XL-100 in CDCl_3 . Als Standard diente TMS.

Die MS-Spektren wurden mit einem VARIAN CH5 bei Temperaturen zwischen 200 und 400° C aufgenommen.

Die Aufnahme der Elektronenspektren erfolgte mit einem BECKMANN DK-2A in Quarzküvetten bei Konzentrationen der Carbinole bei den Kationen von $\sim 10^{-5}$ Mol/l und der Bromide bei den Radikalen von $\sim 10^{-4}$ Mol/l. Als Lösungsmittel diente Eisessig/ H_2SO_4 bzw. abs. Benzol (MERCK, Uvasol); zu Radikalerzeugung und Aufnahmebedingungen vgl. EPR-Messungen.

Die EPR-Messungen wurden mit einem AEG-Gerät (Typ 12-X, 125 kHz Feldmodulation) durchgeführt. Zur Magnetfeldmessung stand ein AEG NMR-Feldmesser (GA-EPR 11/21) in Verbindung mit einem HEWLETT-PACKARD Frequenzzähler (5255A) zur Verfügung. Für die Tieftemperaturmessungen diente eine AEG Temperiertvorrichtung (durch flüssigen Stickstoff geleiteter Stickstoffstrom, Temperaturmessung und -steuerung durch ein am Resonator befindliches Thermoelement). Als Lösungsmittel wurde abs. Toluol (MERCK, Uvasol) verwandt. Die Radikale wurden direkt im Quarzmeßröhrchen mit Molekularsilber (FLUKA, 85130) bei Zimmertemperatur erzeugt und bei 155° K vermessen. Alle Messungen erfolgten stets unter gereinigtem Stickstoff (MESSER GRIESSHEIM, Oxisorb Patronen). Die Lösungsmittel Benzol und Toluol wurden mit einer Natrium-Kalium-Legierung gereinigt, destilliert und mit dem gereinigten Stickstoff sauerstofffrei geblasen. Die Konzentrationen der zur Radikalerzeugung dienenden Bromide betrug $\sim 10^{-3}$ Mol/l bei den intramolekularen und $\sim 10^{-2}$ Mol/l bei den intermolekularen Triplets.

4.7.2. Durchgeführte Synthesen

Alle Substanzen wurden DC-chromatographisch auf Einheitlichkeit untersucht (Kieselgel, MERCK 60 - F 254; Benzol). Die Prüfung erfolgte visuell unter UV-Licht mit $\lambda = 254$ nm und $\lambda = 350$ nm. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel/Benzol (WOELM, 0,063-0,2 mm) verwandt. Die Lösungsmittel Äther, Benzol oder Xylol für die metallorganischen Synthesen bzw. für die Darstellung der Bromide wurden mit Natrium absolutiert. Die Analysen erfolgten nach den Methoden von PREGL und SCHÖNINGER. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Darstellung der literaturbekannten Substanzen (vgl. 4.1. Substanzenschlüssel, 4.2.1., 4.4.4.1.) wird nicht gesondert beschrieben, sofern keine besonderen Varianten der Synthesen durchgeführt worden sind oder sich größere Veränderungen der Ausbeuten oder der Schmelzpunkte ergeben haben.

2,6-Biphenyldicarbonsäuredimethylester:

Zu einer Lösung von 0,021 Mol 2,6-Biphenyldicarbonsäure⁵⁷⁾ in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (10:1) wurde eine ätherische Diazomethanlösung gegeben, bis eine bleibende Gelbfärbung auftrat. Der Überschuß an Diazomethan wurde durch CH_3COOH vernichtet, anschließend zur Trockne eingedampft und aus CH_3OH umkristallisiert.

Ausb.: 0,020 Mol = 95%

Schmp.: 88-89° C

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (270,29)

	C	H
ber.:	71,10	5,22
gef.:	70,91	5,32

MS: M^+

NMR: $\delta = 3,96$ (6 H), $\delta = 7,2-8,4$ (8 H)

m-Terphenyl-4',6'-dicarbonsäuredimethylester:

Zu 0,066 Mol m-Terphenyl-4',6'-dicarbonsäure⁵⁹⁾ wurden 100 ml SOCl_2 getropft und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen wurde mit 300 ml CH_3OH und 2 ml konz. H_2SO_4 versetzt und weitere 5 Stdn. erhitzt. Von dem gelben Rückstand wurde

abfiltriert. Beim Einengen kristallisierte der Ester aus und wurde aus CH_3OH umkristallisiert.

Ausb.: 0,042 Mol = 64%

Schmp.: 106-108° C

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (346,38)

	C	H
ber.:	76,73	5,27
gef.:	76,98	5,27

MS: M^+

NMR: $\delta = 3,74$ (6 H), $\delta = 7,45$ (12 H)

Biscarbinole 8a, 9a, 15a, 20a, 21a, 23a, 25a, 31a, 33a, 34a (Weg A):

Zu 0,016 Mol Dibromid in abs. Äther oder Benzol wurden 0,038 Mol Butyllithium in Hexan unter Stickstoffschutz getropft (1,4-Dibrombenzol für 8a, 2,5-Dibrom-p-xylol³⁷⁾ für 9a, 3,4'-Dibrombiphenyl³⁸⁾ für 15a, 4,4'-Dibrom-2,2'-dimethylbiphenyl⁴⁰⁾ für 20a, 4,4'-Dibrom-2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl⁴²⁾ für 21a, 2,4'-Dibrombiphenyl³⁸⁾ für 23a, 4,4'-Dibrom-p-terphenyl⁴⁷⁾ für 25a, 3,3'-Dibrom-1,2-diphenyläthan für 31a, 4,4'-Dibrom-1,2-diphenyläthan⁴⁹⁾ für 33a, Di-(4-brom-biphenyl-4'-yl)-äthan⁵⁰⁾ für 34a). Anschließend wurde 1 Std. gerührt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach wurde portionsweise 4,4'-Diphenylbenzophenon³⁶⁾ im Unterschuß in fester Form zugefügt, wobei ständig mit abs. Benzol verdünnt wurde (0,025 Mol Keton für 8a, 0,024 Mol für 9a, 0,029 Mol für 15a, 0,018 Mol für 20a, 0,025 Mol für 21a, 0,024 Mol für 23a, 0,021 Mol für 25a, 0,027 Mol für 31a, 0,027 Mol für 33a, 0,025 Mol für 34a). Die Umsetzung des Ketons mit der Dilithiumverbindung wurde mit dem Gilman-Test³⁹⁾ kontrolliert. Anschließend wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert, der Rückstand (hauptsächlich unumgesetztes Keton) abfiltriert, die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt.

8a: Das Biscarbinol kristallisierte bei Zusatz von wenig Petroläther aus, wurde mit Ligroin ausgekocht und aus Benzol umkristallisiert.

9a: Die organische Phase wurde eingeeengt und unumgesetztes Keton abfiltriert. Bei weiterem Einengen kristallisierte das Carbinol unter Kühlung aus und wurde mit Ligroin ausgekocht.

15a: Nach Einengen und Abfiltrieren des unumgesetzten Ketons wurde die organische Phase zu überschüssigem Petroläther gegeben, der Niederschlag erneut aus Benzol/Petroläther umgefällt und durch Säulenchromatographie gereinigt. Infolge des kleinen R_F -Wertes bei Chromatographie mit Benzol/Kieselgel erscheinen die Carbinole erst als eine der letzten Fraktionen (R_F -Werte vgl. Tab. 6). Die Chromatographie kann jedoch ohne Zersetzung der Carbinole über mehrere Tage ausgedehnt werden. Aus dem Eluat können die Carbinole durch Zugabe von überschüssigem Petroläther in der Kälte ausgefällt werden.

20a, 25a: Die Carbinole kristallisierten analysenrein beim Einengen der organischen Phasen aus.

21a, 23a: Die organischen Phasen wurden nach Abfiltrieren des beim Einengen ausgefallenen Ketons in der Kälte zu Petroläther gegeben. Die Niederschläge wurden anschließend wie für 15a beschrieben chromatographiert.

31a: Das Carbinol kristallisierte beim Einengen der organischen Phase aus und wurde aus Benzol umkristallisiert.

33a, 34a: Die Rückstände und die beim Einengen ausgefallenen Carbinole wurden vereint und aus Benzol umkristallisiert.

Biscarbinole 17a, 29a, 30a, 32a (Weg B):

Unter Rühren und Stickstoffschutz wurden einem Überschuß an p-Biphenyllithium⁵⁵⁾ (0,46 Mol Lithium, 0,214 Mol p-Brombiphenyl) weniger als 0,039 Mol Diester ($\hat{=}$ der theoretischen Menge bei 73%iger Ausbeute an p-Biphenyllithium) in abs. Äther oder Benzol zugetropft. Die Esterzugabe wurde mit dem Gilman-Test⁸⁹⁾ gesteuert (0,017 Mol 4,4'-Biphenyldicarbonsäurediäthylester für 17a, 0,031 Mol Naphthalin-2,6-dicarbonsäuredimethylester für 29a, 0,026 Mol 3,3'-Diphenylmethandicarbonsäuredimethylester⁵⁶⁾ für 30a, 0,018 Mol 4,4'-Diphenylmethandicarbonsäuredimethylester²⁵⁾ für 32a). Nach beendeter Esterzugabe wurde noch 2 Stdn. erhitzt und wie bei A beschrieben aufgearbeitet.

17a: Der Rückstand in der organischen Phase und das mit Ligroin ausgefällte Produkt wurden vereint, mit Ligroin ausgekocht, aus Xylol umkristallisiert und erneut kurz mit Xylol ausgekocht, wobei die Verunreinigungen als erstes in Lösung gehen.

29a: Der Rückstand und das aus der organischen Phase beim Einengen ausgefallene Carbinol wurden vereint und aus Benzol umkristallisiert.

30a: Die organische Phase wurde in der Kälte zu überschüssigem Petroläther gegeben, der Niederschlag erneut aus Benzol/Petroläther umgefällt und wie für 15a beschrieben chromatographiert.

32a: Ein Teil des Carbinols konnte durch Einengen der organischen Phase isoliert werden, der Rest durch Eingießen in überschüssigen Petroläther. Anschließend wurde wie bei 15a beschrieben chromatographiert.

Biscarbinol 6a (Weg B):

Zu 0,019 Mol 4-Brom-p-terphenyl⁴⁷⁾ in abs. Äther wurden 0,023 Mol Butyllithium in Hexan unter Stickstoffschutz getropft. Anschließend wurde 1 Std. gerührt, 15 Min. zum Sieden erhitzt und 0,004 Mol Isophthalsäuredimethylester in Äther zugegeben. Nach Aufarbeitung wie oben beschrieben wurde der Rückstand mit Aceton und Äthanol ausgekocht und im Soxhlet mit Xylol extrahiert. Das aus dem Eluat ausgefallene Carbinol wurde aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert.

Versuche zur Synthese der Carbinole 11a, 26a, 28a, 35a:

11a, 26a: Ansatz und Aufarbeitung wurden wie bei B beschrieben durchgeführt (0,017 Mol 2,6-Biphenyldicarbonsäuredimethylester für 11a, 0,025 Mol m-Terphenyl-4',6'-dicarbonsäuredimethylester für 26a). Die organischen Phasen wurden chromatographiert. In den entsprechenden Fraktionen ließ sich jedoch kein Carbinol 11a bzw. 26a massenspektroskopisch identifizieren.

28a: 1) Bei Zugabe von Butyllithium zu einer Suspension von 4,4'''-Dibromquaterphenyl⁵²⁾ in Benzol nach A konnte keine Reaktion festgestellt werden.

2) 0,088 Mol p-Quaterphenyl⁶¹⁾ wurden mit 0,0475 Mol Biphenyl-4-carbonsäurechlorid und 0,0440 Mol AlCl_3 4 Stdn. auf 200°C erhitzt (Weg D). Nach Hydrolyse wurde mit Äthanol ausgekocht. Eine Umkristallisation konnte wegen der Schwerlöslichkeit des

Ketons nicht erfolgen. Extraktion im Soxhlet mit Xylol sowie Sublimation führten ebenfalls zu keiner Reinigung. Das Rohketon wurde daher mit Naphthalin unter Stickstoff geschmolzen, dazu überschüssiges p-Biphenyllithium⁵⁵⁾ bei Zimmertemperatur getropft, anschließend noch 2 Stdn. erhitzt und mit verd. H_2SO_4 hydrolysiert. In dem nach der Wasserdampfdestillation erhaltenen Rückstand ließ sich kein Carbinol nachweisen. 35a: Zu einer Lösung von 0,0013 Mol 3,5,4'-Tribrombiphenyl⁵⁴⁾ wurden 0,0038 Mol Butyllithium getropft und anschließend 0,0038 Mol 4,4'-Diphenylbenzophenon³⁶⁾ zugegeben, entsprechend A. Nach Hydrolyse wurde die organische Phase chromatographiert. Es ließ sich kein Carbinol 35a identifizieren, sondern nur die Bildung des Carbinols 15a nachweisen.

Bisbromide b:

Zur Darstellung der Bisbromide wurde in die Lösung oder Suspension von 0,0006 Mol des entsprechenden analysenreinen Bis-carbinols in abs. Benzol (bei 17a abs. Xylol) 8 Stdn. HBr eingeleitet und anschließend 8 Stdn. bei 0° C stehengelassen. Danach wurde eingeeengt, die ausgefallenen Bisbromide abfiltriert bzw. durch Eingießen in überschüssigen abs. Petroläther in der Kälte erhalten und mit abs. Petroläther gewaschen. Die licht- und feuchtigkeitsempfindlichen Halogenide wurden ständig im Dunkeln und im Vakuum aufbewahrt.

Tab. 6: Schmelzpunkte, Ausbeuten, MS-Daten, Analysen und R_F -Werte der Biscarbinole und Dibromide

Substanz	Formel	Schmp. °C	Ausb. a) %	$M_G^b)$	$M_S^c)$	Analysen- gef. % C H Br	R_F
1,3-Bis-di-(p-terphenyl-4-yl)-hydroxymethylbenzol (6a)	$C_{80}H_{58}O_2$	322-326	49	1051,36	M^+	91,40 5,56 91,09 5,54	0,059
1,4-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethylbenzol (8a)	$C_{56}H_{42}O_2$ Lit.: 278-280	273-278	35	746,96	M^+		0,007
2,5-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-p-xylol (9a)	$C_{58}H_{46}O_2$	270-274 z.	14	775,02	M^+	89,89 5,98 89,72 6,24	0,194
3,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethylbiphenyl (15a)	$C_{62}H_{46}O_2$	140-149	54	823,06	M^+	90,48 5,62 90,37 5,38	0,182
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethylbiphenyl ²⁵⁾ (17a)	$C_{62}H_{46}O_2$ Lit.: 283-288	286-290	73	823,06	M^+		0,130

Substanz	Formel	Schmp. °C	Ausb. a) %	n _D ²⁰)	n _D ²⁵)	MS ^{c)}	Analysengef. C H	ber. % gef. Br	R _F
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-(2,2'-dimethyl-biphenyl) (20a)	C ₆₄ H ₅₀ O ₂	167-170	52	851,12		M ⁺	90,32 5,92 90,18 6,09		0,219
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-(2,2',6,6'-tetramethyl-biphenyl) (21a)	C ₆₆ H ₅₈ O ₂	245-255	65	879,17		M ⁺	90,17 6,19 89,89 6,47		0,144
2,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-biphenyl (23a)	C ₆₂ H ₄₆ O ₂	138-145	40	823,06		M ⁺	90,43 5,63 90,12 5,70		0,328
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-p-terphenyl ³⁴⁾ (25a)	C ₆₈ H ₅₀ O ₂	175-177 Lit.: 175	50	899,16		M ⁺			0,104
2,6-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-naphthalin (29a)	C ₆₀ H ₄₄ O ₂	146-150 Z. 53	53	707,02		M ⁺	90,42 5,56 90,75 5,88		0,088

Substanz	Formel	Schmp. °C	Ausb. a) %	MG ^{b)}	MS ^{c)}	Analysengef. C H Br	R _F
3,3'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-diphenylmethan (30a)	C ₆₃ H ₄₈ O ₂	115-118	79	837,09	M ⁺	90,40 5,78 90,06 5,96	0,119
3,3'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-1,2-diphenyläthan (31a)	C ₆₄ H ₅₀ O ₂	233	59	851,12	M ⁺	90,32 5,92 90,19 6,12	0,199
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-diphenylmethan ²⁵⁾ (32a)	C ₆₃ H ₄₈ O ₂	122-126 Lit.: 145-150	68	837,09	M ⁺		0,088
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-1,2-diphenyläthan ²⁵⁾ (33a)	C ₆₄ H ₅₀ O ₂	261-264 Lit.: 258-260	48	851,12	M ⁺		0,099
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-hydroxymethyl-di-(biphenyl-4-yl)-methan (34a)	C ₇₅ H ₅₆ O ₂	260-264	61	989,29	M ⁺	91,06 5,71 90,84 5,77	0,187

Substanz	Formel	Schmp. °C	Ausb. a) %	MG ^{b)}	MS ^{c)}	Analysengef. C H Br	ber. %	R _F
1,3-Bis-di-(p-terphenyl-4-yl)-bromomethyl-benzol (6b)	$C_{80}H_{56}Br_2$	235-240	98	1177,17	M ⁺	81,63 4,80 13,58		0,059
						81,76 5,33 13,23		
1,4-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-bromomethyl-benzol (8b)	$C_{56}H_{40}Br_2$	301-305	59	872,77	M ⁺ -2Br	77,07 4,62 18,31		0,097
						76,74 4,74 18,52		
2,5-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-bromomethyl-p-xylo (9b)	$C_{58}H_{44}Br_2$	208-210	69	900,82	M ⁺ -Br	77,34 4,92 17,74		0,194
						76,66 5,03 18,28		
3,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-bromomethyl-biphenyl (15b)	$C_{62}H_{44}Br_2$	154-165	52	948,86	M ⁺	78,48 4,67 16,84		0,182
						78,50 4,84 16,55		
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-bromomethyl-biphenyl (17b)	$C_{62}H_{44}Br_2$	270-285	82	948,86	M ⁺	78,48 4,67 16,84		0,130
						78,38 4,61 16,63		
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-bromomethyl-(2,2'-dimethyl-biphenyl) (20b)	$C_{64}H_{48}Br_2$	275-280	61	976,92	M ⁺	78,69 4,95 16,36		0,219
						78,80 5,16 16,50		

Substanz	Formel	Schmp. °C	Ausb. a) %	MG ^{b)}	MS ^{c)}	Analysen- gef. % C H Br	R _F
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-(2,2',6,6'-tetramethylbiphenyl) (21b)	C ₆₆ H ₅₂ Br ₂	227-231	44	1004,98	M ⁺	78,88 5,22 15,90 78,84 5,64 15,95	0,144
2-Di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-9-di-(biphenyl-4-yl)-fluoren (23b)	C ₆₂ H ₄₃ Br	159-165	68	967,94	M ⁺ -Br	95,80 4,99 9,21 85,75 5,27 8,63	0,788
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-p-terphenyl (25b)	C ₆₈ H ₄₈ Br ₂	173-175	98	1024,96	M ⁺	79,69 4,72 15,59 79,71 5,05 15,41	0,104
2,6-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-naphthalin (29b)	C ₆₀ H ₄₂ Br ₂	232-237	86	922,83	M ⁺ -2Br	78,09 4,59 17,32 78,52 5,01 16,66	0,088
3,3'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-diphenylmethan (30b)	C ₆₃ H ₄₆ Br ₂	118-128	26	962,90	M ⁺	79,58 4,81 16,59 78,13 5,19 16,03	0,119

Substanz	Formel	Schmp. °C	Ausb. a) %	MG ^{b)}	MS ^{c)}	Analys _{gef.} % C H Br	n _D ²⁰
3,3'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-1,2-diphenyläthan (31b)	C ₆₄ H ₄₈ Br ₂	225	70	976,92	M ⁺ -Br	78,69 4,95 16,36 78,20 4,84 16,08	0,199
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-diphenylmethan (32b)	C ₆₃ H ₄₆ Br ₂	175-176	70	962,90	M ⁺	78,58 4,81 16,59 78,41 5,09 16,77	0,088
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-1,2-diphenyläthan (33b)	C ₆₄ H ₄₈ Br ₂	230-250	61	976,92	M ⁺ -Br	78,69 4,95 16,36 78,97 5,11 16,36	0,099
4,4'-Bis-di-(biphenyl-4-yl)-brommethyl-di-(biphenyl-4-yl)-methan (34b)	C ₇₅ H ₅₄ Br ₂	155-165	70	1115,09	M ⁺ -2Br	80,79 4,88 14,33 81,20 5,31 13,60	0,187

a) Bei den Biscarbinolen beziehen sich die Ausbeuten auf die Ester bzw. Dibromide, bei den Bisbromiden auf die Biscarbinole.

b) Chemische Molekulargewichte

c) Die M⁺-Werte beziehen sich auf nominale Massen mit physikalischen Atomgewichten.

5. Zusammenfassung

Aufbauend auf erste orientierende Versuche in der vorangestellten Diplomarbeit erfolgte eine systematische Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Radikalstabilität, Molekülstruktur und Nullfeldaufspaltung substituierter SCHLENK- und TSCHITSCHIBABIN-analoger Kohlenwasserstoffe.

Zur Darstellung der als Ausgangssubstanzen für die weitere Umsetzung zu den Halogeniden und Radikalen dienenden Carbinole wurden zwei metallorganische Synthesen durchgeführt:

- 1) Umsetzung der doppelt metallierten Brückenkomponente mit 4,4'-Diphenylbenzophenon und
- 2) Umsetzung der Dicarbonsäurediester mit lithiumorganischen Verbindungen.

Auf diesem Wege wurden eine Reihe phenylsubstituierter Biscarbinole der SCHLENK- und TSCHITSCHIBABIN-analogen Kohlenwasserstoffe erstmals dargestellt und zu den entsprechenden Bisbromiden und Radikalen umgesetzt.

Die Radikale wurden mit der EPR untersucht, um Aussagen über die Radikalstabilität, den elektronischen Zustand und die Konformation der Molekel machen zu können.

Die Biradikale 17d, 20d, 21d und 25d mit mehr oder weniger stark verdrehter Biphenylylen- oder Terphenylylenbrücke, die sich vom TSCHITSCHIBABINschen Kohlenwasserstoff ableiten, wurden als Moleküle mit Singulettgrundzustand und thermisch anregbarem Triplettzniveau, die Zweispinsysteme 8d, 9d und 29d mit Phenylen- bzw. Naphthylenbrücke als Moleküle mit thermisch nicht erreichbarem Triplettzustand charakterisiert. Die Biradikale vom Typ des SCHLENKschen Kohlenwasserstoffes bzw. mit 3,4'-disubstituierter Biphenylylenbrücke oder sp^3 -hybridisierten Zentren 5d, 6d, 12d, 14d, 15d und 30d-33d wurden als Moleküle mit Triplettgrundzustand klassifiziert.

Bei den Kohlenwasserstoffen mit Biphenylylflügeln konnte gezeigt werden, daß durch die Phenylsubstitution eine beacht-

liche Stabilisierung der Radikale resultiert. Die unerwünschten Folgereaktionen, die zu einer Verminderung des Triplettgehaltes führen, konnten so weitgehend zurückgedrängt werden. Die Dublettfolgeprodukte werden bei den Kohlenwasserstoffen mit Biphenylylflügeln hauptsächlich durch Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel gebildet, während bei den Kohlenwasserstoffen mit Phenylflügeln auch noch Assoziationen eine wichtige Rolle spielen.

Es wurde gezeigt, daß sich durch die Phenylsubstitution im Vergleich zu den einfachen Kohlenwasserstoffen eine zusätzliche Delokalisation der radikalischen Elektronen ergibt. Erwartungsgemäß wurde eine Abnahme der D-Parameter bzw. Vergrößerung der Abstände der Spindichteschwerpunkte beobachtet.

Durch die Einführung weiterer p-ständiger Phenyle - Übergang zu den Kohlenwasserstoffen mit Terphenylylflügeln - werden weder die thermische Stabilität noch die magnetischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst.

Bei festen Biphenylylflügeln wurden unterschiedlich substituierte Brücken eingeführt und die Veränderung der Nullfeldparameter hinsichtlich des Substitutionsmusters, möglicher Molekelverdrillungen und Konformationen unter Verwendung eines Modells mit lokalisierten Elektronen diskutiert. Mit Hilfe dieses einfachen Punkt-Dipol-Modells und Molekülmodellbetrachtungen konnten für einige Kohlenwasserstoffe Vorzugskonformationen ermittelt werden. Diese Ergebnisse wurden durch die quantenmechanischen Modellrechnungen von W.BROSER bestätigt und wesentlich ergänzt, da nur so Aussagen über einzelne Torsionswinkel möglich sind.

Für die Kohlenwasserstoffe, bei denen die Lage der Spindichteschwerpunkte von der Lage der Brücke unabhängig ist, hat sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem aus D berechneten Abstand der Spindichteschwerpunkte und dem aus Molekülmodellen erhaltenen Abstand der zentralen C-Atome ergeben. Die Kohlenwasserstoffe, bei denen sich noch eine Konjugation

zwischen den Molekelhälften feststellen läßt, weichen von dieser Linearität in dem Sinne ab, daß eine stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkung auftritt, als aus dem Molekülmodell zu erwarten wäre.

Für die Monoradikale 2d und 23d konnten intermolekulare Tripletzustände nachgewiesen werden, ebenso wie für das Biradikal 34d. Dieses Zweispinsystem verhält sich wie ein verdoppeltes Monoradikal, das bei hohen Radikalkonzentrationen intermolekular koppelt. Für die Dimeren-Komplexe des Tri-*p*-biphenylylmethyls 2d wurde unter der Annahme der Ausbildung von π -Komplexen mit Hilfe der quantenmechanischen Modellrechnungen eine "doppelpropellerartige" ekliptische Anordnung der beiden Monomeren ermittelt.

In den VIS-Spektren der Radikale und Kationen konnten die mit der Substitution erwarteten Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsmaxima beobachtet werden.

Diese Arbeit hat gezeigt, daß die metallorganische Synthese zur Gewinnung der Stammverbindungen der Biradikale des hier behandelten Typs nahezu universell anwendbar ist. Aus der vergleichenden EPR-Untersuchung an einem größeren experimentellen Material konnten Gruppeneigenschaften hinsichtlich des magnetischen Verhaltens der Biradikale erkannt und durch einfache Molekülmodellbetrachtungen die Anwendbarkeit des Punktdipol-Modells in dieser Verbindungsklasse gezeigt werden.

6. Literaturverzeichnis

- 1) M.GOMBERG, Chem. Ber. 33, 3150 (1900)
- 2) B.M.KOZIREW, S.G.SALIKHOV, Akad. Nauk. Doklady 58, 1023 (1947)
- 3) W.SCHLENK, M.BRAUNS, Chem. Ber. 48, 661 (1915)
- 4) H.D.BRAUER, H.STIEGER, H.HARTMANN, Z.physik. Chem. Neue Folge 63, 50 (1969)
- 5) C.A.HUTCHISON, B.W.MANGUM, J.Chem. Phys. 29, 952 (1958);
ibid. 32, 1261 (1960); ibid. 34, 908 (1961)
- 6) E.MÜLLER, R.MAYER, K.SCHEFFLER, Z.Naturforsch. 13b, 825 (1958)
- 7) H.KURRECK, W.BROSER, Z.Naturforsch. 24b, 1199 (1969);
ibid. 25b, 1094 (1970)
- 8) G.KOTHE, K.H.DENKEL, W.SÜMMERMANN, Angew. Chem. 82, 935 (1970)
- 9) R.SCHMIDT, H.D.BRAUER, Angew. Chem. 83, 498 (1971)
- 10) R.SARTORIUS, H.D.BRAUER, Angew. Chem. 84, 546 (1972)
- 11) D.JANZEN, H.KURRECK, Tetrahedron Letters 51, 5231 (1972);
vgl. D.JANZEN, Dissertation Berlin 1975
- 12) W.GIERKE, W.HARRER, H.KURRECK, H.REUSCH, Tetrahedron Letters 38, 3681 (1973)
- 13) G.KOTHE, Dissertation München 1971
- 14) W.NIEMEIER, Diplomarbeit Berlin 1973
- 15) H.KURRECK, Habilitationsschrift Berlin 1970
- 16) T.FISCHER, Diplomarbeit Berlin 1974
- 17) E.WASSERMAN, L.C.SNYDER, W.A.YAGER, J.Chem. Phys. 41, 1763 (1964)
- 18) J.H.VAN DER WAALS, M.S.DE GROOT, Mol. Phys. 2, 333 (1959);
ibid. 3, 190 (1960)
- 19) N.HIROTA, S.I.WEISSMAN, J.Am.Chem. Soc. 86, 2538 (1964)

- 20) W.SCHLENK, M.BRAUNS, Chem. Ber. 48, 716 (1915)
- 21) G.WITTIG, M.LEO, Chem. Ber. 64, 2395 (1931)
- 22) O.STARK, O.GARBEN, Chem. Ber. 46, 659 (1913)
- 23) J.THIELE, H.BALHORN, Chem. Ber. 37, 1463 (1904)
- 24) F.ULLMANN, C.SCHLAEPFER, Chem. Ber. 37, 2001 (1904)
- 25) G.J.SLOAN, W.R.VAUGHAN, J.Org. Chem. 22, 750 (1957)
- 26) G.WITTIG, H.KRÖHNE, Liebigs Ann. Chem. 529, 142 (1937)
- 27) A.E.TSCHITSCHIBABIN, P.G.SSERGEJEFF, Chem.Ber. 59, 654 (1926)
- 28) H.GILMAN, R.D.GORSICH, J.Am.Chem. Soc. 77, 6380 (1955);
ibid. 78, 2217 (1956)
- 29) A.E.TSCHITSCHIBABIN, Chem. Ber. 40, 1810 (1907)
- 30) R.SARTORIUS, H.D.BRAUER, Z.Naturforsch. 29b, 278 (1974)
- 31) E.MÜLLER, H.NEUHOFF, Chem. Ber. 72, 2063 (1939)
- 32) G.WITTIG, B.FARTMANN, Liebigs Ann. Chem. 554, 213 (1943)
- 33) E.MÜLLER, G.SOK, Chem. Ber. 70, 1990 (1937)
- 34) E.MÜLLER, H.PFANZ, Chem. Ber. 74, 1051 (1941)
- 35) G.WITTIG, Angew. Chem. 53, 245 (1940)
- 36) W.E.BACHMANN, J.Am.Chem. Soc. 55, 770 (1933)
- 37) P.RUGGLI, F.BRANDT, Helv. Chim. Acta 27, 274 (1944)
- 38) F.H.CASE, J.Am.Chem. Soc. 60, 424 (1938)
- 39) F.H.CASE, H.A.SLOVITER, J.Am.Chem. Soc. 59, 2381 (1937)
- 40) M.OKI, H.IWAMURA, G.YAMAMOTO, Bull. Chem. Soc. Japan 44,
262 (1971)
- 41) W.WENNER, J.Org. Chem. 17, 523 (1952)
- 42) Y.NOMURA, Y.TAKEUCHI, J.Chem. Soc. (B) 956 (1970)
- 43) C.WILLGERODT, F.SCHMIERER, Chem. Ber. 38, 1472 (1905)
- 44) P.JAKOBSEN, Liebigs Ann. Chem. 427, 207 (1922)
- 45) R.B.CARLIN, J.Am.Chem. Soc. 67, 928 (1945)

- 46) H.A.SCARBOROUGH, W.A.WATERS, J.Chem. Soc. 89 (1927)
- 47) F.H.CASE, I.M.HEILBRON, D.H.HEY, J.Chem. Soc. 1364 (1938)
- 48) W.S.LINDSAY, P.STOKES, L.G.HUMBER, V.BOEKELHEIDE, J.Am. Chem. Soc. 83, 943 (1961)
- 49) H.ZINK, J.prakt.Chem. 155, 169 (1940)
- 50) A.B.GALUN, A.KALUSZYNER, E.D.BERGMANN, J.Org. Chem. 27, 1426 (1962)
- 51) H.SUZUMURA, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 108 (1962)
- 52) V.A.KOPTYUG, B.I.MOKROUSOV, V.G.SHUBIN, J.Org. Chem. USSR 1, 982 (1965)
- 53) H.A.SCARBOROUGH, W.A.WATERS, J.Chem. Soc. 557 (1926)
- 54) F.H.CASE, J.Am.Chem. Soc. 61, 3487 (1939)
- 55) H.GILMAN, C.E.DUNN, J.Am.Chem. Soc. 73, 5078 (1951)
- 56) J.R.LE BLANC, D.B.SHARP, J.G.MURRAY, J.Org. Chem. 26, 4731 (1961)
- 57) E.H.HUNTRESS, M.K.SEIKEL, J.Am.Chem. Soc. 61, 1358 (1939)
- 58) C.GRAEBE, CH.AUBIN, Chem. Ber. 20, 845 (1887)
- 59) L.CHARDONNENS, H.CHARDONNENS, Helv. Chim. Acta 41, 2109 (1958)
- 60) W.SCHLENK, M.BRAUNS, Chem. Ber. 46, 4061 (1913)
- 61) E.MÜLLER, T.TÖPEL, Chem. Ber. 72, 273 (1939)
- 62) H.D.BRAUER, H.STIEGER, J.S.HYDE, L.D.KISPERT, G.R.LUCKHURST, Mol. Phys. 17(5), 457 (1969)
- 63) G.R.LUCKHURST, G.F.PEDULLI, M.TIECCO, J.Chem. Soc. (B) 329 (1971)
- 64) R.K.WARING, G.J.SLOAN, J.Chem. Phys. 40, 772 (1964)
- 65) H.LANKAMP, W.TH.NAUTA, C.MACLEAN, Tetrahedron Letters 249 (1968)
- 66) R.M.DOBRES, P.W.SELWOOD, J.Am.Chem. Soc. 72, 5731 (1950)
- 67) G.N.LEWIS, D.L.LIPKIN, TH.T.MAGEL, J.Am.Chem. Soc. 66, 1579 (1944)

- 68) M.GOMBERG, L.H.CONE, Chem. Ber. 37, 3545 (1904);
J.SCHMIDLIN, A.GARCIA-BANUS, Chem. Ber. 45, 1344 (1912);
T.BOWDEN, W.J.JONES, J.Chem. Soc. 1149 (1928);
R.L.LETSINGER, R.COLLAT, M.MAGNUSSON, J.Am.Chem. Soc. 76,
4185 (1954)
- 69) K.HINRICHS, Diplomarbeit Berlin 1973
- 70) P.CAVALIERI D'ORO, A.MANGINI, G.F.PEDULLI, P.SPAGNOLO,
M.TIECCO, Mol. Phys. 18(6), 861 (1970)
- 71) H.D.BRAUER, E.A.REINSCH, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76(2),
125 (1972)
- 72) R.BRESLOW, R.HILL, E.WASSERMAN, J.Am.Chem. Soc. 86, 5349
(1964)
- 73) H.HARTMANN, H.D.BRAUER, H.SCHÄFER, Z.physik. Chem. Neue Folge
61, 119 (1968)
- 74) H.STIEGER, H.D.BRAUER, Chem. Ber. 103, 3799 (1970)
- 75) E.MERKEL, C.WIEGAND, Z.Naturforsch. 3b, 94 (1948)
- 76) H.SUZUKI, Bull.Chem. Soc. Japan 32, 1340 (1959)
- 77) H.SUZUKI, Bull.Chem. Soc. Japan 32, 1350 (1959)
- 78) H.STIEGER, Dissertation Frankfurt 1968
- 79) H.KURRECK, S.OESTREICH, Tetrahedron 30, 3199 (1974);
vgl. S.OESTREICH, Dissertation Berlin 1975
- 80) B.R.ORNDORFF, R.C.GIBBS, S.A.MCNULTY, C.V.SHAPIRO, J.Am.
Chem. Soc. 49, 1551 (1927)
- 81) T.L.CHU, S.I.WEISSMAN, J.Chem. Phys. 22, 21 (1954)
- 82) J.SCHMIDLIN, Chem. Ber. 45, 3171 (1912)
- 83) K.H.MEYER, H.WIELAND, Chem. Ber. 44, 2557 (1911)
- 84) W.SCHLENK, T.WEICKEL, A.HERZENSTEIN, Liebigs Ann. Chem.
372, 1 (1910)
- 85) W.SCHLENK, Chem. Ber. 46, 1475 (1913)
- 86) W.THEILACKER, H.SCHULZ, U.BAUMGARTE, H.G.DRÖSSLER,
W.RHODE, F.THATER, H.UFFMANN, Angew. Chem. 69, 322
(1957)

- 87) R.M.DOBRES, P.W.SELWOOD, J.Am.Chem. Soc. 72, 5731
(1950)
- 88) W.BROSER, Institut f. Organische Chemie der Freien
Universität Berlin; vgl. auch Publikationen, S. 4
- 89) H.GILMAN, F.SCHULZE, J.Am.Chem. Soc. 47, 2002 (1925);
vgl. HOUBEN WEYL, Methoden der Organischen Chemie,
S. 22 (1970)

Lebenslauf

Name	Wilfried Niemeier
Geburtstag	6.3.1947
Geburtsort	Duingen, Krs. Alfeld
Eltern	Helmut Niemeier, Kaufmann, Lisa Niemeier, geb. Linse, Buchhalterin
Schulbildung	1953-1957 Volksschule Marienau, 1957-1966 Gymnasium Alfeld, 1966 Reifeprüfung
Bundeswehr	1966-1968 Bundeswehr
Studium	1.10.1968-12.4.1973 Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin, 29.10.1970 Diplomchemiker-Vor- prüfung, 12.4.1973 Diplomchemiker-Haupt- prüfung, ab 12.4.1973 Aufbaustudium der Chemie an der Freien Universität Berlin
Assistententätigkeit	ab 1.4.1974 teilzeitbeschäftigter Wissenschaftlicher Assistent

B. Ladewig-Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3128885 - 3138198